

**UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

**Faculté de génie**

**Département de génie civil**

**ANALYSE ET MODÉLISATION NUMÉRIQUE DU TRANSPORT DE POLLUANTS  
ÉMERGENTS ET DE MÉTAUX TRACES DANS UN COURS D'EAU, EN AVAL D'UNE  
STATION D'ÉPURATION DES EAUX USÉES**

**Mémoire de maîtrise**

**Spécialité : Hydraulique environnementale**

**Sandrine TWAGIRIMANA**

**Jury: Jay LACEY (Directeur)**

**Hubert CABANA (Co-directeur)**

**Peter JONES**

**Robert LECONTE**

**Sherbrooke (Québec), Canada**

**Novembre, 2013**



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*ISBN: 978-0-499-00300-3*

*Our file Notre référence*

*ISBN: 978-0-499-00300-3*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada



## Résumée

Les préoccupations de la population mondiale à l'égard des problèmes de pollution des cours d'eau et de l'environnement en général datent de longtemps et ne cessent de prendre de plus en plus d'ampleur dans le monde actuel. Bien que plusieurs recherches aient été menées en vue de cerner la problématique, Santé Canada et l'U.S. EPA (*United States Environment Protection Agency*) ont souligné le besoin de surveiller les polluants émergents, dans les effluents et les boues d'épuration des eaux usées, dans les lixiviats de sites d'enfouissement et dans les eaux réceptrices situées en aval des stations d'épuration des eaux usées (STEP). C'est dans cette optique que l'étude présente, qui vise à simuler le transport *in situ* de polluants émergents et de métaux traces dans un cours d'eau, en aval de l'exutoire d'une STEP municipale à l'aide du modèle hydrodynamique-environnemental Delft3D, a été élaborée. L'étude porte spécifiquement sur le plastifiant bisphénol A (BPA), 22 molécules pharmaceutiques et 6 métaux traces (Cu, Pb, Mn, Mo, V, Fe). Les données requises pour caler et valider le modèle hydrodynamique ont été mesurées *in situ* dans le bief étudié de la rivière Coaticook (Qc, Canada). Quant aux concentrations des substances visées requises pour la modélisation de qualité, elles ont été analysées à l'aide d'un *Ultra Performance Liquid Chromatography* couplé à un spectromètre de masse en tandem (UPLC/MS-MS) pour le cas du BPA et des pharmaceutiques et d'un *Induced Coupled Plasma* couplé à un spectromètre de masse (ICP/MS) pour le cas des métaux traces.

Dans le cas du BPA et des molécules pharmaceutiques, les concentrations dans les échantillons de l'effluent de la STEP, de l'eau de surface et des sédiments étaient inférieures à leurs limites de quantification (évaluées respectivement à 3.5ppb et 10ppt). Seul l'ibuprofène a été retrouvé avec une concentration de 10ppt dans l'effluent de la STEP. Pour ce qui est des métaux traces, les concentrations respectives du Mn, V et Fe étaient de 12.9ppb, 0.15ppb et 1303ppb dans l'effluent de la STEP et de  $3.3 \pm 0.6$ ppb,  $0.06 \pm 0.04$ ppb,  $381 \pm 65$ ppb dans l'eau de surface. Les concentrations du Pb et du Mo dans l'effluent et dans l'eau de surface se sont avérées inférieures à leurs LDQ. Dans les sédiments, seuls le Mn et le Fe ont été retrouvés avec des concentrations de  $2261 \pm 967$  mg/kg et de  $15664 \pm 6040$  mg/kg respectivement. Ainsi, seul le Fe et le Mn se sont avérés problématiques pour la modélisation de qualité vu que les résultats d'analyse des autres substances étaient soit peu pertinents, soit en dessous des LDQ ou soit inférieurs aux critères de qualité des sédiments d'Environnement Canada et du MDDEFP. Les résultats de la modélisation ont montré qu'il existe une bonne concordance entre les résultats de modélisation de qualité et ceux observés *in situ*. Les erreurs relatives moyennes dans le bief étudié ont été évaluées à 27.3% ( $r^2 = 0.7$ ) pour les hauteurs d'eau et 32.5% ( $r^2 = 0.66$ ) pour les vitesses moyennes lors de la modélisation hydrodynamique et à 7.4 % ( $R^2 = 0.95$ ) et de 16.10 % ( $R^2 = 0.88$ ) respectivement sur les concentrations de Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments lors de la modélisation de la qualité de l'eau.

**Mots-clés :** modélisation hydrodynamique, transport *in situ*, polluants émergents, bisphénol A, Pharmaceutiques, métaux traces.

## Remerciements

J'aimerais remercier mon directeur de recherche, le professeur adjoint Jay Lacey (ing., Ph.D.) et mon co-directeur de recherche, le professeur agrégé Hubert Cabana (ing., Ph.D.) pour tout leur soutien, leur disponibilité, leur collaboration et toutes les contributions qu'ils ont apportées à la réalisation de cette étude. Je remercie le Programme Canadien des Bourses de la Francophonie (PCBF), l'université de Sherbrooke et la fondation force de l'UdeS pour leur soutien financier et pour leur contribution à mon intégration sur le campus et au Québec. Mes remerciements sont adressés à Simon Morin, directeur des services extérieurs de la ville de Coaticook, ainsi qu'à la ville de Coaticook pour leur disponibilité et leur collaboration lors des travaux sur le terrain. Aussi je remercie les responsables des laboratoires de génie de l'environnement et d'hydraulique de l'UdeS, Serge Bérubé, Émilie St-Jean, et Nicolas Simard pour leur collaboration et leur support technique. Merci aux étudiants des groupe d'eau Marie-France Dupuis, Élyse Fournier, Patrick Nicol, Philippe Tremblay, et d'environnement Thanina Hassani, Sidy BA, Abderrahim Lakkouit, étudiants du département de génie civil de l'UdeS pour leur aide lors les travaux de terrain. Merci à Didier Haguma, étudiant au post-docorat, pour son aide apporté à la compréhension du logiciel utilisé Delft3D et lors les travaux de terrain. Un grand merci à ma famille, à mon mari David Niyonsenga et à mes amis pour tous les encouragements et le soutien qu'ils m'ont apportés tout le long de ma maîtrise.

# Table des matières

<b>Résumée .....</b>	<b>iii</b>
<b>Remerciements .....</b>	<b>iv</b>
<b>Liste des Figures.....</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des Tableaux.....</b>	<b>x</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
1.1 Mise en contexte et problématique .....	1
1.2 Hypothèses et objectifs de recherche .....	3
1.2.1 Hypothèses de recherche.....	3
1.2.2 Objectifs de recherche.....	3
1.3 Contributions originales.....	3
1.4 Structure du document .....	4
<b>2 État de l’art .....</b>	<b>5</b>
2.1 Les polluants visés .....	5
2.1.1 Le BPA.....	5
2.1.2 Les molécules pharmaceutiques.....	7
2.1.3 Les métaux traces.....	9
2.2 Les processus de transport de polluants dans un cours d’eau .....	12
2.3 Modélisation de la qualité de l’eau .....	15
2.3.1 Équation de base de la modélisation de la qualité.....	15
2.3.2 Modélisation de qualité unidimensionnelle 1D.....	16
2.3.3 Modélisation de qualité 2D et 3D .....	17
2.3.4 Logiciels ou modèles de qualité d’eau existants .....	20
<b>3 Présentation du modèle Delft2D3D.....</b>	<b>23</b>
3.1 Le module Delft3D-FLOW.....	23
3.1.1 Coefficient de viscosité turbulente dans le modèle.....	24
3.1.2 Coefficient de diffusion turbulente dans le modèle .....	25
3.2 Le module Delft3D-WAQ .....	26
3.2.1 Partition des micropolluants dans le modèle.....	26

3.2.2	Les résultats de simulations (données de sorties) du modèle.....	27
3.3	Équations hydrodynamiques et de transport de substances du modèle Delft3D.....	27
3.3.1	Équations hydrodynamiques du modèle Delft3D .....	27
3.3.2	Analogie des équations dans Delft3D avec celles de la littérature .....	29
3.3.3	Équations de transport de substances .....	30
<b>4</b>	<b>Présentation du site d'étude.....</b>	<b>31</b>
<b>5</b>	<b>Méthodologie de recherche .....</b>	<b>34</b>
5.1	Collecte de données pour le calage et la validation du modèle hydrodynamique.....	34
5.1.1	Maillage .....	34
5.1.2	Bathymétrie.....	34
5.1.3	Conditions initiales et frontières .....	34
5.1.4	Rugosité du lit .....	35
5.1.5	Pas de simulation .....	36
5.1.6	Choix et analyse de sensibilité des paramètres de calage .....	36
5.1.7	Calcul de l'erreur relative moyenne et test de rejet de données aberrantes .....	37
5.2	Collecte de données pour caler et valider le modèle de qualité .....	37
5.2.1	Échantillonnage.....	38
5.2.2	Analyse du BPA au laboratoire.....	39
5.2.3	Analyse des molécules pharmaceutiques au laboratoire .....	43
5.2.4	Analyse des métaux traces au laboratoire .....	45
<b>6</b>	<b>Résultats et discussion .....</b>	<b>47</b>
6.1	Résultats d'analyse au laboratoire et interprétation .....	47
6.1.1	BPA.....	47
6.1.2	Molécules pharmaceutiques .....	48
6.1.3	Métaux traces .....	49
6.1.4	Contaminant simulé .....	50
6.2	Données mesurées <i>in situ</i> pour la modélisation hydrodynamique .....	51
6.2.1	Bathymétrie ou topographie du bief.....	51
6.2.2	Granulométrie .....	52
6.2.3	Coefficients de Manning (rugosité) .....	54
6.2.4	Conditions frontières et paramètres de calage pour la modélisation hydrodynamique.....	54

6.2.5	Paramètres de calage retenus après l'analyse de sensibilité.....	54
6.3	Résultats de la modélisation hydrodynamique.....	55
6.3.1	Maillage .....	55
6.3.2	Résultats du calage et de la validation du modèle hydrodynamique.....	56
6.3.3	Calcul de l'erreur entre les résultats de modélisation et ceux du terrain.....	60
6.3.4	Discussion des résultats de la modélisation hydrodynamique .....	60
6.4	Résultats de la modélisation de la qualité de l'eau .....	62
6.4.1	Approche utilisée pour la modélisation du transport du Mn.....	62
6.4.2	Données mesurées <i>in situ</i> pour la modélisation de la qualité de l'eau .....	64
6.4.3	Conditions initiales et frontières utilisées pour la modélisation de qualité.....	64
6.4.4	Résultats de la modélisation du transport du Mn dans l'eau de surface.....	65
6.4.5	Calcul de l'erreur entre les résultats de modélisation et ceux du terrain.....	68
6.4.6	Discussion des résultats de la modélisation du transport du Mn.....	68
7	<b>Conclusion et recommandations .....</b>	<b>70</b>
8	<b>Bibliographie.....</b>	<b>73</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>81</b>
	Annexe A- Bassin versant de la rivière Coaticook (intégré dans celui de la Saint-François.....	82
	Annexe B- Photos et répartition granulométrique des sédiments dans les zones étudiées .....	83
	Annexe C- Courbes PDF des zones étudiées .....	86
	Annexe D- Débits mesurés <i>in situ</i> pour caler et valider le modèle.....	88
	Annexe E- Résultats d'analyse des métaux traces dans l'eau de surface .....	89
	Annexe F- Résultats d'analyse des métaux traces dans les sédiments .....	92
	Annexe G- Résultats du calage du modèle hydrodynamique .....	94
	Annexe H- Résultats de la validation du modèle hydrodynamique.....	96
	Annexe I- Résultats de la modélisation du transport du Mn dans l'eau de surface .....	98
	Annexe J- Résultats de la modélisation du transport du Mn dans les sédiments.....	99



# Liste des Figures

Figure 2.1- Structure chimique du BPA, polycarbonate et résine-époxy (tirée de Tsai, 2006).....	6
Figure 2.2- Les anti-inflammatoires non stéroïdiens étudiées (tirée de Wille <i>et al.</i> , 2012).....	8
Figure 2.3- Les antibiotiques (tirée de Wille <i>et al.</i> , 2012).....	8
Figure 2.4- Les régulateurs de lipides (tirée de Wille <i>et al.</i> , 2012).....	8
Figure 2.5- Les neuro-actifs (tirée de Wille <i>et al.</i> , 2012).....	9
Figure 2.6- Les $\beta$ - bloquants (tirée de Wille <i>et al.</i> , 2012).....	9
Figure 2.7- Les contrastes de milieu pour rayons-X (tirée de Wikipédia).....	9
Figure 2.8- Classification des métaux sur un tableau périodique des éléments partiel (tirée de Schnoor, 1996).....	10
Figure 2.9- Transport de micropolluants organiques dans un cours d'eau (tirée de Schnoor, 1996).....	13
Figure 2.10- Transport de métaux dans un cours d'eau (tirée de Schnoor, 1996).....	14
Figure 2.11- Résultats de la modélisation de transport de cadmium dissout (tirée de Kashefipour <i>et al.</i> , 2012).....	21
Figure 4.1- Présentation de la rivière Coaticook et du bief étudié.....	31
Figure 4.2- Bief étudié de la rivière Coaticook (Source: BDTQ, 2003 et Google <i>Earth</i> ).....	32
Figure 4.3- Schéma du procédé de traitement de la STEP de la municipalité de Coaticook.....	33
Figure 5.1- Mesure des vitesses et débits à la section entrée du bief étudié.....	35
Figure 5.2- Sens de prise d'échantillonnage dans un cours d'eau (Source : MDDEFP, 2002)....	39
Figure 5.3- Dispositif utilisé pour l'extraction SPE.....	40
Figure 5.4- Dispositif utilisé pour l'extraction Soxhlet.....	41
Figure 5.5- Équipement d'analyse UPLC/MS-MS.....	42
Figure 6.1- Illustration des pics des signaux de BPA obtenus lors des analyses.....	48
Figure 6.2- (a) Bathymétrie du bief après interpolation par Delft3D-QUICKIN et (b) Vue en 3D du lit après interpolation.....	52
Figure 6.3- (a) Zones d'étude granulométrique sur le bief étudié et (b) coefficients de Manning utilisés lors de la modélisation.....	53
Figure 6.4- Maillage utilisé pour la modélisation.....	55
Figure 6.5- Points de mesures de vitesses et de hauteur d'eau sur le bief étudié pour (a) caler le modèle hydrodynamique pris le 20/11/2011, (b) valider le modèle hydrodynamique pris le 12/08/2011.....	56
Figure 6.6- Corrélation entre les hauteurs d'eau simulées vs <i>in situ</i> lors du calage et de la validation du modèle.....	57
Figure 6.7- Corrélation entre les vitesses simulées vs <i>in situ</i> lors du calage et de la validation ..	57
Figure 6.8- Aperçus (a) hauteurs d'eau (m) et (b) des vitesses (m/s) du bief étudié après le calage du modèle.....	58
Figure 6.9- Aperçu de la vitesse (m/s) dans le bief étudié après validation du modèle.....	59

Figure 6.10- Photos prises (a) dans la zone profonde située dans la courbe proche de l'exutoire, (b) au niveau du banc vers le milieu du bief, (c) au niveau des zones à courants forts avec des grosses roches en amont et (d) vers l'aval du bief étudié. Les flèches représentent le sens de l'écoulement.....	59
Figure 6.11- Comparaison de la bathymétrie de la section entrée du bief étudié in situ versus dans Delft3D .....	61
Figure 6.12- Photos des roches utilisées pour la protection des berges du bief étudié (les flèches indiquent le sens de l'écoulement).....	62
Figure 6.13- Classification des métaux en fonction des propriétés acides de Lewis (tiré de Luoma <i>et al.</i> , 2008) .....	63
Figure 6.14- Points d'échantillonnages pour analyser les métaux traces (a) dans l'eau de surface et (b) dans les sédiments, pris le 11/10/2012 dans le bief étudié.....	64
Figure 6.15- Comparaison entre les concentrations de Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments <i>in situ</i> vs modélisées dans Delft3D-WAQ (l'écoulement coule de droite à gauche)..	66
Figure 6.16- Vitesses de l'écoulement (m/s), vecteurs de vitesses et zones de vitesses inactives lors de la modélisation de qualité.....	67
Figure 6.17- Aperçu de la distribution des concentrations de Mn simulées dans (a) l'eau de surface (ppb) et (b) les sédiments ( $\text{g/m}^3$ ), simulé avec le modèle Delft3D-WAQ .....	67

# Liste des Tableaux

Tableau 2.1- Propriétés physico-chimiques des quelques molécules pharmaceutiques d'intérêt ..	9
Tableau 2.2- Critères de qualité des métaux traces d'intérêt (MDDEFP, 2013) .....	11
Tableau 3.1 - Les différentes options de calcul de la viscosité turbulente dans Delft3D-FLOW	24
Tableau 3.2- Les options de calcul de la diffusivité turbulente offertes par Delft3D-FLOW .....	25
Tableau 3.3- Analogie de l'équation de moment de Delft3D-FLOW et celle de la littérature.....	29
Tableau 5.1- Les paramètres d'analyse utilisés pour quantifier le BPA .....	42
Tableau 5.2- Les paramètres d'analyse utilisés pour quantifier les molécules pharmaceutiques.	44
Tableau 6.1- Résultats préliminaires d'analyse du BPA dans l'eau de surface et les sédiments .	47
Tableau 6.2- Résultats préliminaires d'analyse des pharmaceutiques .....	49
Tableau 6.3- Concentrations de métaux traces analysés dans l'eau de surface .....	50
Tableau 6.4- Concentrations de métaux traces analysés dans les sédiments .....	50
Tableau 6.5 - Paramètres caractéristiques des sédiments et classification .....	53
Tableau 6.6- Coefficients de Manning des différentes zones d'études granulométriques .....	54
Tableau 6.7- Données mesurées <i>in situ</i> pour les conditions frontières .....	54
Tableau 6.8- Paramètres de calage retenus après l'analyse de sensibilité .....	55
Tableau 6.9- Erreur relative moyenne et coefficients de corrélation entre les vitesses moyennes et hauteurs d'eau issues du modèle Delft3D-FLOW et celles observées <i>in situ</i> .....	60
Tableau 6.10- Illustration de l'erreur issue de l'interpolation de la bathymétrie dans le modèle.	61
Tableau 6.11- Conditions initiales et frontières du modèle de transport de Mn .....	64

## Liste des abréviations

ACN – Acétonitrile

AINS – Anti-inflammatoires non stéroïdiens

AQ/CQ – Programme d'assurance de qualité et de contrôle de qualité

BPA – Bisphénol A

BPC – Biphényles polychlorés

DCM – Dichlorométhane

EPA – United States Environment Protection Agency

EPCRA – Emergency Planning and Community Right-to-know Act

HLB – Hydrophilic-Lipophilic Balanced cartridge

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

ICP – Inductively Coupled Plasma

LCPE – Loi Canadienne de Protection de l'Environnement

MDDEFP – Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la faune et des Parcs du Québec

MS – Mass Spectrometry

PTFE – Polytétrafluoroéthylène (polymère)

PVC – Polyvinyles chlorés

STEP – Station(s) d'épuration des eaux usées

UdeS – Université de Sherbrooke

UPLC – Ultra Performance Liquid Chromatography

# Liste des acronymes

- $\sqrt{G_{\xi\xi}}$  et  $\sqrt{G_{\eta\eta}}$  – Coefficients de transformation des coordonnées cartésiennes en curvilignes
- $\vec{u}_i$  – Les composantes de la vitesse ( $i = 1, 2, 3$ )
- $D_{3D}$  – Contribution de la turbulence en 3D
- $D_H^{back}$  – Contribution de la turbulence et de la diffusivité ambiante horizontales
- $D_L$  – Coefficient de dispersion longitudinal en x-
- $D_V^{back}$  – Contributions de la turbulence et de la diffusivité ambiante verticales
- $D_i$  – Coefficient de dispersion ( $i = 1, 2, 3$ )
- $D_m$  – Coefficient de diffusion moléculaire
- $D_m = \frac{v_{mol}}{\sigma_{mol}}$  – Diffusion moléculaire propre à la substance dissoute,
- $E_m$  – Coefficient de dispersion
- $S_f$  – La rugosité ( $m^{-1}$ )
- $S_o$  – La pente du lit ( $m^{-1}$ )
- $\vec{c}$  – Le vecteur de la concentration de chaque soluté
- $\frac{dc}{dt}$  – Le taux de dégradation de la substance transportée
- $v_{3D}$  – Viscosité turbulente en 3D calculée par un modèle de turbulence 3D
- $v_H^{back}$  – Viscosité turbulente ambiante (du milieu) horizontale,
- $v_V$  – Coefficient de viscosité turbulente verticale
- $v_V^{back}$  – Viscosité turbulente ambiante (du milieu) verticale.
- $v_{mol}$  – Viscosité cinématique
- $x_i$  – Les coordonnées de l'espace ( $i = 1, 2, 3$ )
- $\varepsilon_{x_i}$  – Les coefficients de diffusion turbulente ( $i = 1, 2, 3$ )
- $\varepsilon_m$  – Coefficient de diffusion turbulente ou diffusivité
- $\sigma_c$  – Nombre de Prandtl-Schmidt
- $\Delta\vec{c}$  – Le taux de change des solutés dû à des transformations internes tels que l'aération, la nitrification, etc.
- $F_\eta$  et  $F_\xi$  – Contraintes horizontales non-équilibrées par Reynold
- $L_{oz}$  – Échelle d'Ozmidov
- $M_\eta$  et  $M_\xi$  – contributions au moment venant de sources externes
- $P_\eta$  et  $P_\xi$  – Pression hydrostatique dans la direction  $-\eta$  et  $-\xi$
- $A$  – La section ( $m^2$ )
- $C$  – La concentration restante et non-dégradée de la substance transportée
- $K$  – Le coefficient de dégradation de premier ordre
- $Q$  – Le débit ( $m^3/s$ )
- $d$  – Profondeur en-dessous du plan de référence
- $f$  – Force de Coriolis
- $q$  – Le débit entrant par unité de longueur ( $m^2/s$ )
- $t$  – Le temps

$x$  – La direction longitudinale de l'écoulement  
 $y$  – La profondeur d'eau (m)  
 $z$  – Coordonnées verticale dans l'espace physique  
 $\alpha$  – Le coefficient du moment  
 $\zeta$  – Hauteur de la surface libre au-dessus du plan de référence  $z = 0$   
 $\sigma$  – Coordonnées verticale mise à l'échelle

# 1 Introduction

La pollution des cours d'eau et de l'environnement en général est un sujet préoccupant depuis longtemps et qui ne cesse de prendre de plus en plus d'ampleur dans le monde actuel. D'un point de vue qualité d'eau, les rivières ont été largement étudiées comparativement aux autres plans d'eau, ce qui n'est pas surprenant vu que les humains et les espèces aquatiques interagissent beaucoup avec celles-ci et sont par conséquent plus exposés aux polluants qui y sont transportés (Thoman *et al.*, 1987 ; Falconer *et al.*, 2003 ; Falconer *et al.*, 2012).

Plus tôt dans les années 1940, les premières associations entre la contamination chimique des milieux naturels, l'apparition de diverses maladies et le déclin de la reproduction et la mortalité de certaines espèces aquatiques ont commencé à prendre forme (Tarin, 1972). Par la suite, plusieurs cas ont été reliés à la contamination des lacs et des cours d'eau par les eaux usées industrielles et/ou les ruissellements de terres agricoles. On peut citer, à titre d'exemples, les cas d'épidémies, de hausse de tumeurs, de déformations développementales, de troubles reproducteurs causés soit par des expositions aux biphényles polychlorés (BPC), aux dioxines, aux pesticides, ou soit par des accidents industriels ou des ruissellements agricoles (Colborn *et al.*, 1993 ; Aoki, 2001 ; Markey *et al.*, 2002).

Dès lors, la préoccupation et la prise de conscience de la communauté internationale vis-à-vis des problèmes de pollution des eaux naturelles ainsi que la nécessité imminente de protéger les ressources hydriques naturelles ne cessent de s'accroître (Falconer *et al.*, 2003).

## 1.1 Mise en contexte et problématique

Les polluants émergents (PE) et les métaux traces ont suscité de plus en plus l'intérêt des chercheurs et des agences publiques par le potentiel de leurs effets écotoxicologiques à faibles concentrations (Kolpin *et al.*, 2002; Janssen *et al.*, 2003; Tsai, 2006; Halden *et al.*, 2010). Les PE sont constitués, entre autres, par les cyanotoxines, les retardateurs de flamme organophosphatés, les plastifiants, les perturbateurs endocriniens, les produits cosmétiques, les pharmaceutiques, les sous-produits de désinfection, les organométalliques, les pesticides, les surfactants et leurs métabolites (Wille *et al.*, 2012). Les métaux traces quant à eux regroupent 24 métaux parmi lesquels se retrouvent quelques-uns dits essentiels car ils sont requis en très petites doses par certains processus biochimiques. Ils peuvent devenir problématiques lorsqu'ils sont présents en grande quantité et nuire au bon déroulement des réactions métaboliques (Luoma *et al.*, 2008).

Suite au développement d'équipements analytiques sensibles, permettant l'analyse des PE et des métaux traces dans des matrices complexes, plusieurs études ont pu être menées dans divers domaines de recherche : environnemental, physico-chimique, biochimique, biomédical et autres. Ceci a permis, par la suite, d'analyser les concentrations dans les différentes matrices environnementales, d'identifier les sources potentielles de contamination, d'évaluer le degré

d'exposition et les risques associés et de développer des méthodes adéquates de traitement dans l'environnement (Kolpin *et al.*, 2002; Janssen *et al.*, 2003; Carballa *et al.*, 2004; Tsai, 2006; Cabana *et al.*, 2007; Kavcar *et al.*, 2009; Vanderberg *et al.*, 2009; Vulliet *et al.*, 2009).

Malgré les différentes mesures prises en vue de protéger la qualité de l'environnement aquatique, la plupart de ces substances tendent à persister et peuvent être relarguées pendant longtemps dans l'environnement (Sun *et al.*, 2010). On peut évoquer le cas des BPC qui ont persisté pendant plus de 20 ans, après abolition de ses sources potentielles, dans la rivière Hudson (Connolly *et al.*, 2000). Aussi, la plupart de ces substances se retrouvent dans un éventail d'environnement aquatique (exemples: rivières, lacs, océans) dans lequel les processus physiques, chimiques et biologiques régissant leur transport et leur transformation restent encore mal connus (Yang *et al.*, 2006; Santé Canada, 2008). Santé Canada (2008) a souligné la nécessité et le besoin de surveiller les polluants émergents, dans les effluents et les boues d'épuration d'eaux usées, dans les lixiviats de sites d'enfouissement et dans les eaux réceptrices situées en aval des stations d'épuration des eaux usées (STEP). L'EPCRA (*Emergency Planning and Community Right-to-know Act*) dans sa section 313 connue sous le titre III, la LCPE (Loi Canadienne de Protection de l'Environnement); l'U.S. EPA (*United States Environment Protection Agency*) et certaines études ont aussi souligné cette nécessité de surveillance et d'évaluation plus approfondie des polluants en question (Yang *et al.*, 2006; Health Canada, 2009; Coons, 2010).

Ainsi, il s'avère important de trouver des moyens pour étudier le devenir et surveiller les concentrations des substances déjà présentes dans l'environnement. Le moyen proposé et visé par l'étude présente consiste à faire une modélisation numérique du transport des PE et de métaux traces dans un cours d'eau, en aval de l'exutoire d'une STEP municipale. La modélisation a été proposée car elle représente un moyen rationnel de prévision et de prévention en cas de pollution de rivière. Elle a servi à maintes reprises pour étudier le devenir des contaminants dans les eaux (Holly *et al.*, 1990 ; Schnoor, 1996; Connolly *et al.*, 2000 ; Cox, 2003; Örs *et al.*, 2004; Maria *et al.*, 2008; Kashefipour *et al.*, 2012). Elle permet:

- d'avoir une meilleure compréhension du devenir et du transport des substances chimiques,
- de pouvoir déterminer les concentrations des substances chimiques (du passé, du présent et du futur), auxquelles sont exposés les humains et/ou les espèces aquatiques,
- de pouvoir prédire les situations futures sous différents scénarios soit par variation de charge ou par changement de moyens de gestion (Holly *et al.*, 1990; Schnoor, 1996; Cox, 2003; Luoma, 2008).

L'étude présente s'inscrit dans le cadre de modélisation hydrodynamique-environnementale ou de qualité d'eau. Elle porte spécifiquement sur les polluants qui sont fréquemment retrouvés dans les effluents et les boues des STEP, dans les eaux de surface et dans les sédiments, tels que le plastifiant bisphénol A (BPA), les molécules pharmaceutiques et les métaux traces essentiels.



## 1.2 Hypothèses et objectifs de recherche

### 1.2.1 Hypothèses de recherche

- Le transport des polluants émergents et des métaux traces se ferait par adsorption-désorption et/ou remise en suspension.
- Le transport et le devenir des substances visés dans un cours d'eau pourraient être simulé par un modèle hydrodynamique-environnemental intégrant les processus de transport de micropolluants organiques persistants et de métaux traces.

### 1.2.2 Objectifs de recherche

L'objectif de recherche principal consiste à simuler le transport *in situ* de polluants émergents et de métaux traces dans un cours d'eau, en aval de l'exutoire d'une STEP municipale, à l'aide d'un modèle hydrodynamique-environnemental.

Les objectifs de recherche secondaires associés à l'objectif principal sont :

- Faire une brève caractérisation de la contamination du site étudié,
- Développer les méthodes d'analyse et analyser les concentrations dans l'eau et dans les sédiments du site d'étude,
- Simuler numériquement le transport de polluants émergents et de métaux traces à l'aide d'un modèle hydrodynamique-environnemental qui intègre les différents processus physico-chimiques et biologiques entrant en jeu lors du transport dans un cours d'eau,
- Caler et valider le modèle hydrodynamique avec des données prises *in situ*,
- Donner un aperçu de la distribution spatiale des contaminants visés dans le bief étudié,
- Vérifier la capacité du modèle utilisé à simuler le transport des contaminants visés.

## 1.3 Contributions originales

Même si la modélisation hydrodynamique-environnementale a déjà servi à plusieurs reprises pour simuler le transport et le devenir des polluants dans les milieux aquatiques (Connolly *et al.*, 2000 ; Örs *et al.*, 2004; Maria *et al.*, 2008; Kashefipour *et al.*, 2012), rares sont les études qui utilisent des données de qualité d'eau prises directement *in situ* et analysées au laboratoire pour la validation des modèles. Aussi l'étude présente est l'une des premières à s'intéresser au transport et au devenir *in situ*, du BPA et des pharmaceutiques, dans les cours d'eau.

Aussi, l'étude actuelle permet de faire une caractérisation de la contamination d'un site à vocation touristique, situé au sein d'un camping, et qui n'a jamais été investigué auparavant pour les substances visées. Ainsi, l'étude répond au besoin de prévention et de surveillance des quantités déjà présentes dans l'environnement en donnant un aperçu sur le degré d'exposition des personnes qui fréquentent le site d'étude et les sites similaires et qui pourraient éventuellement se servir de l'eau brute. Elle présente des méthodologies qui peuvent être

utilisées ultérieurement par d'autres études portant sur la modélisation hydrodynamique et de qualité d'eau en 2D, le suivi d'une STEP et la caractérisation des sites contaminés par les substances visés dans cette étude ou similaires et aussi pour l'interprétation de leurs résultats.

## **1.4 Structure du document**

Le document est subdivisé en 6 chapitres principaux dont :

1. L'introduction qui présente une brève mise en contexte de la problématique. Ici sont aussi présentés : la définition du projet de recherche, les hypothèses et objectifs de recherche, les contributions originales des travaux de recherches, l'apport à la communauté scientifique ainsi que le plan du document.
2. L'état de l'art qui explique les propriétés et les risques environnementaux des contaminants visés. Ce chapitre explique aussi les processus qui régissent le transport et le devenir des polluants dans les cours d'eau et présente les différents types de modèles/logiciels qui ont été utilisés auparavant pour simuler la pollution dans les cours d'eau. Il situe le projet de recherche par rapport aux travaux publiés dans le domaine hydrodynamique-environnemental.
3. La méthodologie de recherche qui comprend trois principales parties dont: la modélisation, la collecte de données et l'analyse de substances visées. La partie modélisation présente le modèle utilisé, tandis que la partie collecte de données présente le site d'étude et les méthodologies utilisées pour collecter les données de calage et validation du modèle. Ensuite la partie laboratoire explique les méthodologies utilisées pour analyser les concentrations des substances visées.
4. La description du modèle qui présente les équations hydrodynamiques et de transport de base du modèle utilisé. Elle présente une analogie entre la terminologie du logiciel et celle couramment utilisée dans la littérature. Aussi elle présente les paramètres de calage important requis par le modèle ainsi que leur ordre de grandeur.
5. Les résultats et leur interprétation où sont présentés les résultats obtenus, les graphiques, les tableaux et les figures, tout en les comparant avec les résultats obtenus par d'autres études similaires ou apparentées.
6. La conclusion et les recommandations qui présentent une synthèse des travaux de recherche réalisés, leur aboutissement vis-à-vis des objectifs visés par l'étude, les perspectives d'avenir et les recommandations pour les futurs chercheurs dans le domaine.

## 2 État de l'art

Le développement d'ordinateurs puissants et de logiciels numériques a fait de la modélisation numérique un outil important dans le domaine de dynamique fluviale (Lane, 1998). Aussi le choix du modèle est une étape déterminante lors de la modélisation d'un problème donné, afin de pouvoir simuler adéquatement le problème étudié. (Lane, 1998 ; Bates *et al.*, 2005 ; Papanicolaou *et al.*, 2008).

Afin de répondre aux objectifs de l'étude présente, il importe de bien comprendre les propriétés physico-chimiques des polluants visés, les processus de leur transport dans les cours d'eau et les principes de base des modèles hydro-environnementaux ou de qualité d'eau, ce qui fait l'objet des sections qui suivent.

### 2.1 Les polluants visés

Les polluants émergents visés par cette étude sont le bisphénol A (BPA), quelques molécules pharmaceutiques et les métaux traces essentiels. Le BPA et les molécules pharmaceutiques ont été choisis car, en plus d'être fréquemment retrouvés dans les effluents et les boues des STEP ainsi que dans les eaux de surface et les sédiments, leurs risques pour la santé encore mal connus suscitent beaucoup d'inquiétude. (Yamamoto *et al.*, 2001 ; Kolpin *et al.*, 2002 ; Carballa *et al.*, 2004 ; Tsai, 2006 ; Sakamoto *et al.*, 2007 ; Robinson *et al.*, 2009).

#### 2.1.1 Le BPA

Le BPA fait partie des œstrogènes environnementaux xénobiotiques, connues sous le nom de perturbateurs endocriniens (Markey *et al.*, 2002). Selon l'EPA, ce sont des agents exogènes qui interfèrent avec la synthèse, la sécrétion, le transport, la fixation, l'action, ou l'élimination des hormones naturelles responsables du maintien de l'homéostasie, de la reproduction, du développement et du comportement dans le corps (Markey *et al.*, 2002). Ils perturbent les processus réglementés par le système endocrinien, tels que le cycle œstral; la production et maturation de sperme; le développement de la puberté; la masculinisation et féminisation; l'inhibition ou la stimulation du développement de tumeurs hormono-dépendantes du sein, des ovaires et de la prostate et de mutagènes (Scippo *et al.*, 2003 ; Yang *et al.*, 2006).

Dans le cadre de cette étude, le BPA a été choisi car il est ubiquiste et l'un des plus grands volumes produits par l'industrie chimique (Tsai, 2006). Aussi certaines questions concernant les risques pour la santé encore méconnus tels la tératogénicité, le risque d'exposition à long terme (Halden, 2010), l'ambiguïté à propos de la dose minimale à risque (Haighton *et al.*, 2003 ; Vandenberg *et al.*, 2009), la biodégradation et la biotransformation (Ike *et al.*, 2000; Klecka *et al.*, 2001; Sharma *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2009), la photodégradation et la phototransformation (Eriksson *et al.*, 2004 ; Li *et al.*, 2007 ; Sharma *et al.*, 2009) ainsi que les sous-produits de

dégradation et de transformation ayant une activité œstrogénique supérieure pour la plupart, demeurent toujours inquiétantes (Liu *et al.*, 2009 ; Tabata *et al.*, 2004).

Environ 70% de la production de BPA est utilisée pour produire des polycarbonates plastiques, 25% pour les résines époxy et les autres 5% pour plusieurs autres types de résines, d'antioxydants et d'inhibiteurs de polyvinyles chlorés qui constituent ses principales sources de contamination dans l'environnement (Tsai, 2006). La Figure 2.1 présente la structure chimique du BPA, des polycarbonates plastiques et des résines époxy (Tsai, 2006).

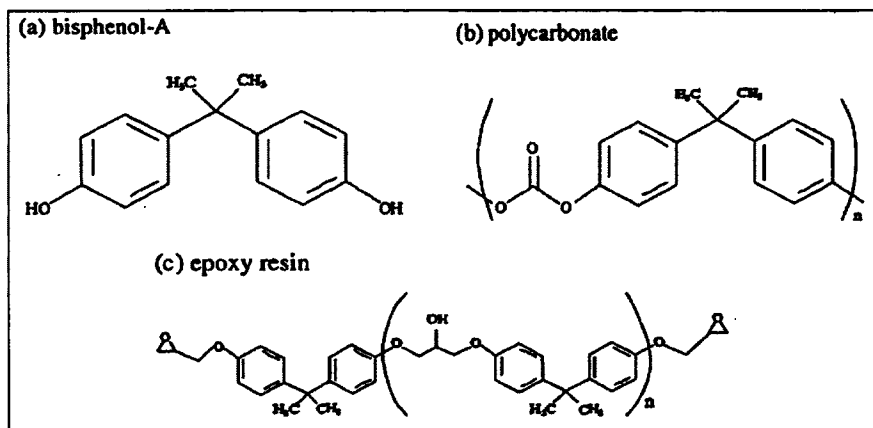


Figure 2.1- Structure chimique du BPA, polycarbonate et résine-époxy (tirée de Tsai, 2006)

Les propriétés physico-chimiques qui régissent le transport et le comportement du BPA dans l'environnement tirées des études menées par Lai *et al.* (2000), Zeng *et al.*, (2006), Tsai (2006) et Sun *et al.*, (2010) sont tels que :

- La pression de vaporisation à 25°C est de  $5,3 \times 10^{-6}$  Pa,
- La solubilité dans l'eau varie entre 120-300 mg/l,
- La constante de dissociation,  $pK_a$ , varie entre 9.6-11.3,
- Le coefficient de diffusion dans l'eau est de  $6.34 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,
- Le facteur de bioconcentration dans les poissons varie entre 5-68,
- Le coefficient de partition octanol-eau,  $\log K_{ow}$ , varie entre 3.32 – 3.64,
- Le coefficient de partition carbone organique-normalisé,  $\log K_{co}$  : 2.81 – 3.35.

Les coefficients de partition indiquent que le BPA serait hydrophobe et aurait plus tendance à s'adsorber sur les phases solide et organique que de se solubiliser dans l'eau, lors de sa migration dans l'environnement. Le facteur de bioconcentration dans les poissons, quant à lui, étant  $< 1000$ , il indique que le BPA aurait un faible potentiel de bioaccumulation dans le milieu aquatique (Tsai, 2006 ; Sun *et al.*, 2010). Les concentrations de BPA retrouvées dans l'eau de surface et les eaux usées par d'autres études étaient pour la plupart inférieurs à 1ppb, tandis que dans les sédiments et dans les boues d'épuration elles pouvaient varier de quelques ng/g à des dizaines de µg/g (Kolpin *et al.*, 2002 ; Tsai, 2006 ; Robinson *et al.*, 2009 ; Shala *et al.*, 2010).

Les plus grandes concentrations allant jusqu'à 370 ppb, 12 ppb et de 17200 ppb ont été observées respectivement lors des incinérations des substances plastiques en plein air, dans les effluents des industries de papiers, dans certains cours d'eau aux États-Unis et dans les lixiviats des sites d'enfouissement susceptibles de contenir des matières plastiques et des matériaux à revêtement en résine-époxy n'ayant subi aucun prétraitement (Yamamoto *et al.*, 2001 ; Fukazawa *et al.*, 2001 ; Kolpin *et al.*, 2002, Tsai, 2006 ; Sakamoto *et al.*, 2007).

### **2.1.2 Les molécules pharmaceutiques**

Comme la plupart des polluants émergents, les molécules pharmaceutiques ont récemment attiré l'attention de plusieurs études qui ont permis d'évaluer les sources potentielles de contamination et d'analyser les concentrations présentes dans l'environnement (Kolpin *et al.*, 2002; Carballa *et al.*, 2004; Vulliet *et al.*, 2009; Shala *et al.*, 2010; Behera *et al.*, 2012; Wille *et al.*, 2012), d'en évaluer les risques d'exposition (Cooper *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2012) et de proposer des méthodes de traitements adéquates (Verlicchi *et al.*, 2012; Delgado *et al.*, 2012). L'exposition de ces molécules dans l'environnement provoque le développement de bactéries et autres microorganismes plus résistants, ce qui risquerait de rendre les traitements inefficaces et d'être problématique chez les humains une fois infectés (Cooper *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 2012). Plusieurs centaines de molécules pharmaceutiques ont été retrouvées dans les diverses matrices environnementales à plus ou moins grandes échéances (Kolpin *et al.*, 2002; Carballa *et al.*, 2004; Vulliet *et al.*, 2009; Shala *et al.*, 2010).

Le choix des molécules pharmaceutiques visées par cette étude a été basé sur les résultats préliminaires d'une étude préalablement menée par un étudiant au doctorat à la faculté des sciences de l'Université de Sherbrooke, Lounès Haroune (sessions d'hivers à automne 2012), portant sur l'effluent et les biosolides de la STEP de Magog. L'étude portait sur 21 molécules, qui à leur tour ont été choisies parmi 220 autres sur base de:

- (i) la fréquence de leur présence dans les STEP municipales et dans les cours d'eau,
- (ii) leur capacité à former des dérivées environnementales ou métaboliques,
- (iii) leur défis analytiques et
- (iv) leurs propriétés chimiques.

Ces molécules peuvent être classées en 6 principaux groupes selon leur fonction dont (Wille *et al.*, 2012):

- (i) les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS): Acétaminophène, ibuprofène, cyclophosphamide, kétoprofène, ifosfamide, naproxène, diclofénac, diazépam, indométacine, acide méfénamique, (Figure 2.2)
- (ii) les antibiotiques : Triméthoprim, cyprofloxacin, ofloxacin, (Figure 2.3)
- (iii) les régulateurs de lipides : Fénofibrate, bésafibrate, (Figure 2.4)
- (iv) les neuro-actifs : Carbamazépine, caféine, (Figure 2.5)

- (v) les  $\beta$ -bloquants : Aténolol, (Figure 2.6)
- (vi) les contrastes de milieu pour rayons-X : Iopromide (Figure 2.7)

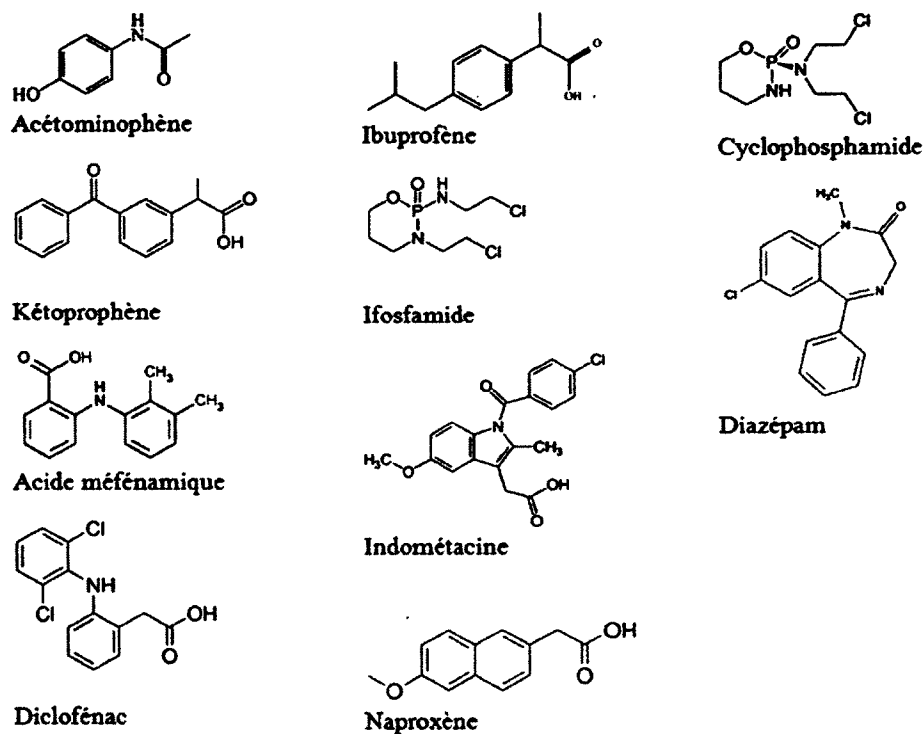


Figure 2.2- Les anti-inflammatoires non stéroïdiens étudiées (tirée de Wille *et al.*, 2012)

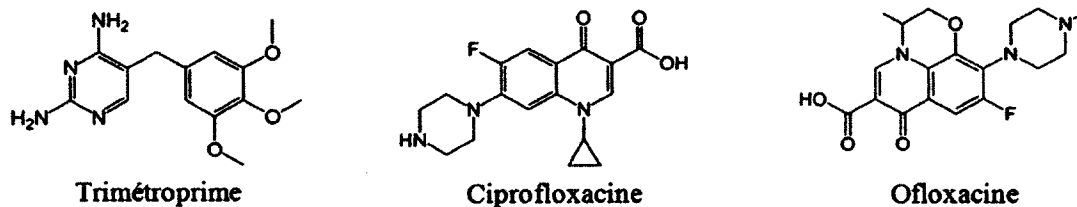


Figure 2.3- Les antibiotiques (tirée de Wille *et al.*, 2012)

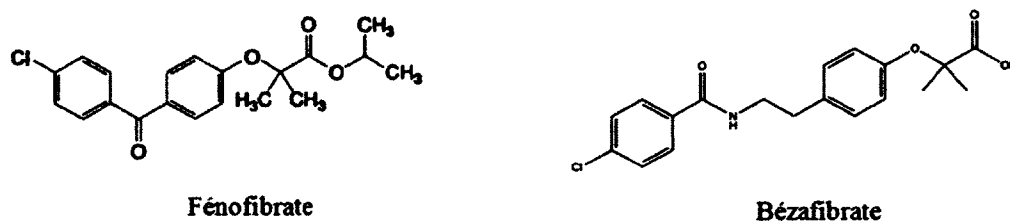
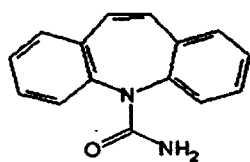
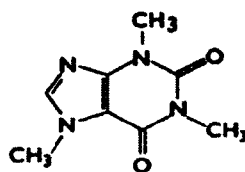


Figure 2.4- Les régulateurs de lipides (tirée de Wille *et al.*, 2012)

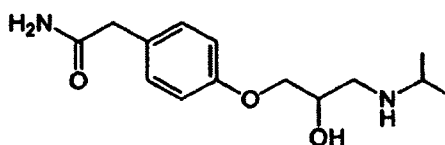


Carbamazépine



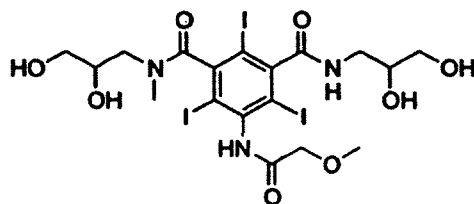
Caféine

Figure 2.5- Les neuro-actifs (tirée de Wille *et al.*, 2012)



Aténolol

Figure 2.6- Les  $\beta$ - bloquants (tirée de Wille *et al.*, 2012)



Iopromide

Figure 2.7- Les contrastes de milieu pour rayons-X (tirée de Wikipédia)

Les concentrations des molécules d'intérêt retrouvées par d'autres études varient entre 0.6 - 22ppb dans les effluents de STEP et entre 0.1ppt et 0.6ppb (Kolpin *et al.*, 2002; Carballa *et al.*, 2004; Shala *et al.*, 2010; Behera *et al.*, 2012). Le tableau 2.1 présente quelques propriétés physico-chimiques des molécules pharmaceutiques d'intérêt (Muñoz *et al.*, 2008; Sim *et al.*, 2010; Yoon *et al.*, 2010; Behera *et al.*, 2012).

Tableau 2.1- Propriétés physico-chimiques des quelques molécules pharmaceutiques d'intérêt


Quelques molécules pharmaceutiques	Masse moléculaire	Partition eau-octanol (Log $K_{ow}$ )	Constante de dissociation (pKa)
Caféine	194.19	-0.07	10.4
Ibuprofène	206.23	3.97	4.9
Naproxène	230.27	3.18	4.2
Carbamazépine	236.27	2.45	13.9
Acide méfénamique	241.3	5.12	4.2
Kétoprofène	254.29	3.12	4.5
Acétaminophène	151.17	0.46	9.4
Aténolol	266.3	0.16	9.6
Trimétroprime	290.3	0.91	6.8
Diclofénac	296.15	0.7	4.2

### 2.1.3 Les métaux traces


Contrairement au BPA et aux molécules pharmaceutiques, les métaux traces ont fait l'objet, et ce depuis longtemps, de plusieurs études dans divers domaines incluant aussi la modélisation de

qualité. (Bougriet *et al.*, 1992; Wu *et al.*, 2005; Roshanfekar *et al.*, 2008; Carman *et al.*, 2006; Kashefipour *et al.*, 2012). Plusieurs autres études ont permis d'avoir suffisamment d'information sur leurs propriétés, les méthodes d'analyse, leurs voies de contamination de l'environnement et leurs risques (Giesy *et al.*, 1977; Hart, 1982; McLaren *et al.*, 1985; Janssen *et al.*, 2003; Kavcar *et al.*, 2009). Mais malgré cela, il existe encore des ambiguïtés et les limitations dans les techniques d'évaluation des facteurs affectant la toxicité, la biodisponibilité, le potentiel des effets néfastes et les risques environnementaux des métaux traces, ce qui remet en question les critères de qualité de l'eau de surface et des sédiments établis en vue de prévenir les organismes vivants (Janssen *et al.*, 2000 et Janssen *et al.*, 2003). D'après les études menées par Schnoor (1996), Bougriet *et al.* (1992) et Luoma *et al.* (2008), l'une des propriétés importantes régissant le transport des métaux traces dans l'environnement est leur spéciation chimique. Elle joue un grand rôle sur leur degré d'adsorption et de formation de liaison chimique et par conséquent sur leur transport (sédimentation, précipitation, volatilisation). Pour les milieux aquatiques, la température, la salinité, le pH, la conductivité et les courants de l'eau présents sont aussi à tenir en compte (Bougriet *et al.*, 1992; Hargé *et al.*, 1997; Wu *et al.*, 2005; Roshanfekar *et al.*, 2008; Kashefipour *et al.*, 2012). La Figure 2.8, présente les métaux en fonction de leur spéciation chimique à l'aide d'un tableau périodique partiel (Schnoor, 1996).


I		II												III		IV		V		VI	
Li	Be											B	C	N							
Na	Mg											Al	Si	P		S					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr <sup>III</sup> <sub>VI</sub>	Mn <sup>II</sup> <sub>IV</sub>	Fe <sup>II</sup> <sub>III</sub>	Co <sup>II</sup>	Ni <sup>II</sup>	Cu <sup>I</sup> <sub>II</sub>	Zn	Ga	Ge	As <sup>III</sup> <sub>V</sub>	Se <sup>IV</sup> <sub>VI</sub>						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo						Ag <sup>I</sup>	Cd	In	Sn	Sb <sup>III</sup> <sub>V</sub>	Te					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W						Au <sup>I</sup> <sub>III</sub>	Hg	Tl <sup>I</sup> <sub>III</sub>	Pb <sup>II</sup>	Bi <sup>III</sup>	Po					




A-Cation




B-Cation



Cations with mostly A-character



Cations with mostly B-character



Other Species

Figure 2.8- Classification des métaux sur un tableau périodique des éléments partiel (tirée de Schnoor, 1996)

Selon le nombre d'électrons présents dans leur couche orbitale externe et leur affinité pour les éléments oxygène (O), azote (N) et soufre (S), les métaux traces et les métaux en général peuvent être classés entre métaux de type-A (ou cation), métaux de type-B (ou anion) et métaux de transition (Schnoor, 1996; Luoma *et al.*, 2008). L'affinité des métaux de type-A pour les éléments ci-haut cités, dans l'ordre croissant, est O > N > S tandis que pour ceux de type-B, elle est de S > N > O. Les métaux de transition, quant à eux, ont des comportements intermédiaires mais avec des tendances plus prononcées soit pour le type-A ou soit pour le type-B (Schnoor, 1996; Luoma *et al.*, 2008).



Parmi les différents métaux présentés à la Figure 2.8, les métaux traces regroupent:

Antimoine (Sb)	Indium (Ir)	Platine (Pt)
Arsenic (As)	Fer (Fe)	Rhodium (Rh)
Bismuth (Bi)	Plomb (Pb)	Sélénium (Se)
Cadmium (Cd)	Manganèse (Mn)	Argent (Ag)
Chrome (Cr)	Mercure (Hg)	Étain (Sn)
Cobalt (Co)	Molybdène (Mo)	Titane (Ti)
Gallium (Ga)	Nickel (Ni)	Vanadium (V)
Or (Au)	Palladium (Pd)	Zinc (Zn)

Parmi ces métaux traces, seuls les Ti, V, Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sn et Sb sont dits essentiels car ils sont requis en très petites doses par certains processus biochimiques. Mais lorsqu'ils sont présents en grande quantité dans l'organisme vivant, ils deviennent problématique à cause de leur affinité pour le soufre et l'azote, qui nuit au bon déroulement des réactions métaboliques (Luoma *et al.*, 2008). Ce sont ces métaux traces qui vont être essentiellement visés au cours de cette étude. Les critères de qualité de la base de données du MDDEFP (2013) sont présentés au Tableau 2.2.

Tableau 2.2- Critères de qualité des métaux traces d'intérêt (MDDEFP, 2013)

Substance	Critères pour l'eau et les organismes aquatiques en ppm	Critères de protection de la vie aquatique (effets aigus) en ppm	Critères de protection de la vie aquatique (effets chroniques) en ppm
Ti	Aucun	Aucun	Aucun
V	0.22	0.11	0.012
Cr	0.05	9.4	0.032 (CrIV) et 2.2 (CrIII)
Mn	0.05	0.11	0.02
Co	Aucun	Aucun	0.1
Fe	0.03	Aucun	1.3
Ni	0.07	0.15	0.075
Cu	1	0.12	0.0058
Zn	5	0.19	0.095
As	0.01	0.069*	0.036*
Mo	0.04	29	3.2
Sn	Aucun	Aucun	Aucun
Sb	0.64	1.1	0.24

\*concentration totale dans les eaux saumâtres et salées seulement

## 2.2 Les processus de transport de polluants dans un cours d'eau

Dans les eaux naturelles, les processus de transport de solutés, de polluants ou de substances naturelles dans les eaux se font par diffusion (turbulente et/ou moléculaire), convection, advection, dispersion, échange et/ou mélange (Fischer *et al.*, 1979). Les sections suivantes expliquent et présentent les principaux processus de transport.

- La diffusion est un processus par lequel les particules d'un fluide se déplacent spontanément d'une région plus concentrée vers une région plus diluée sous l'effet de l'agitation thermique (diffusion moléculaire) ou bien de la turbulence (diffusion turbulente). Les équations 2.1 et 2.2 présentent respectivement les formulations de la diffusion moléculaire et turbulente. Dans ces équations, le terme à gauche représente le taux de transport de masse par unité de temps tandis que les termes à droite représentent la diffusion moléculaire et la diffusion turbulente (Schnoor, 1996, Chanson, 2004).

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_i^2} \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} = \varepsilon_{x_i} \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_i^2} \quad (2.2)$$

Avec,

$C_m$  – La concentration massique du soluté

$x_i$  – Les coordonnées de l'espace ( $i = 1, 2, 3$ )

$D_m$  – Le coefficient de diffusion moléculaire [ $L^2T^{-1}$ ]

$\varepsilon_{x_i}$  – Le coefficient de diffusion turbulente ou diffusivité [ $L^2T^{-1}$ ]  
( $i = 1, 2$  en 2D ou  $1, 2, 3$  en 3D).

- L'advection est le mouvement d'une masse de fluide imposé par un courant et causant un changement de température ou autre propriété physique ou chimique du fluide. L'équation 2.3 représente le transport par advection. Dans cette équation, le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup> terme à gauche de représentent respectivement le taux de transport de masse par unité de temps et l'advection tandis que le terme à droite représente la diffusion turbulente (Schnoor, 1996, Chanson, 2004).

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + u_i \frac{\partial C_m}{\partial x_i} = \varepsilon_{x_i} \left( \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_i^2} \right) \quad (2.3)$$

Avec,

$C_m$  – La concentration massique du soluté

$u_i$  – Les composantes de la vitesses [ $LT^{-1}$ ]

$x_i$  – Les coordonnées de l'espace ( $i = 1, 2, 3$ )

$\varepsilon_{x_i}$  – Le coefficient de diffusion turbulente ou diffusivité [ $L^2T^{-1}$ ]  
( $i = 1, 2$  en 2D ou  $1, 2, 3$  en 3D).

- La dispersion est la propagation longitudinale des particules sous l'effet combiné de la diffusion et du cisaillement. L'équation 2.4 représente la dispersion. Dans cette équation, le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup> terme à gauche de représentent respectivement le taux de transport de masse par unité de temps et l'advection tandis que le terme à droite représente la dispersion. avec  $E_{x_i}$  le coefficient de dispersion (Schnoor, 1996, Chanson, 2004).

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + u \frac{\partial C_m}{\partial x_i} = E_{x_i} \left( \frac{\partial^2 C_m}{\partial x_i^2} \right) \quad (2.4)$$

Avec,

$C_m$  – La concentration massique du soluté

$u_i$  – Les composantes de la vitesse [ $LT^{-2}$ ]

$x_i$  – Les coordonnées de l'espace

$E_{x_i}$  – Le coefficient de dispersion [ $L^2T^{-1}$ ]

( $i = 1, 2$  en 2D ou  $1, 2, 3$  en 3D)

Notons que les coefficients ci-hauts présentés sont tels que :  $E \gg \varepsilon_m \gg D_m$  (Schnoor, 1996).

En plus des processus ci-haut cités, les Figure 2.9 et Figure 2.10 présentent les processus de transport et d'échange des micropolluants organiques persistants et de métaux traces dans les cours d'eau, en général. Lors de la modélisation de qualité d'eau, les processus et paramètres physico-chimiques qui régissent le transport, les échanges entre les différentes phases, les transformations et la dégradation des substances sont simulés à l'aide des équations de transport de soluté (équation 2.4) et des équations ou termes de dégradation (équation 2.7). Ces figures montrent les différents états de matière sous lesquels ces polluants peuvent se retrouver lors de leur transport et les processus d'échange entre les différentes phases dont l'état solide par adsorption sur la matière en suspension, la biote et/ou la matière déposée sur le lit, l'état liquide par dissolution dans l'eau de surface et l'état gazeux par dissolution dans l'air.

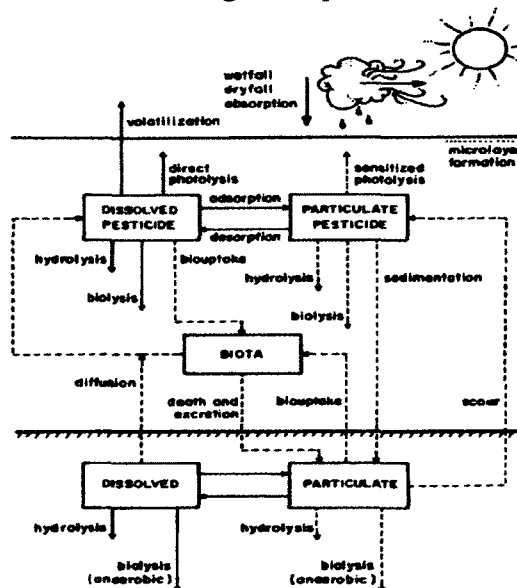


Figure 2.9- Transport de micropolluants organiques dans un cours d'eau (tirée de Schnoor, 1996)

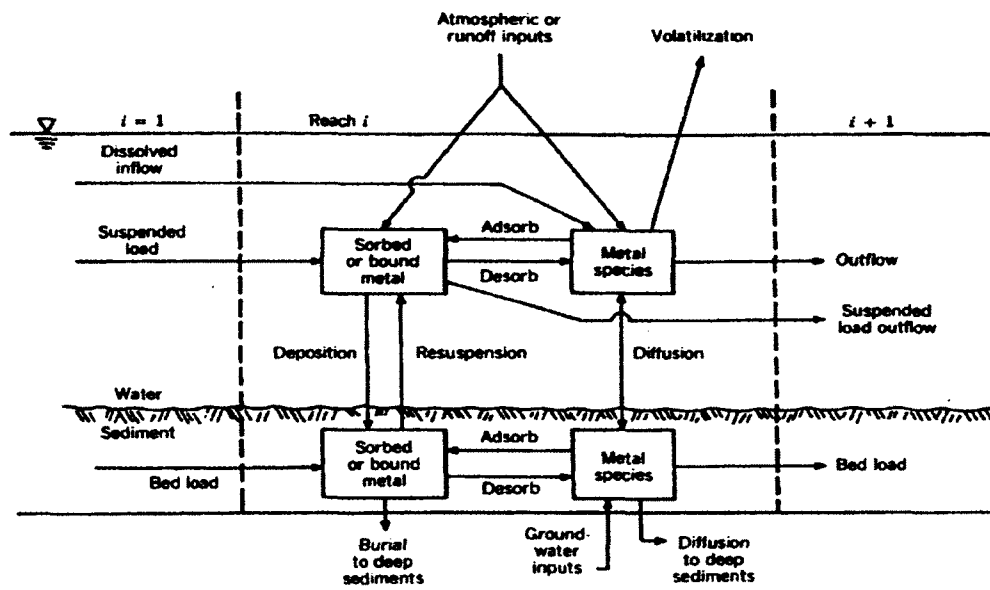


Figure 2.10- Transport de métaux dans un cours d'eau (tirée de Schnoor, 1996)

## 2.3 Modélisation de la qualité de l'eau

La modélisation de la qualité de l'eau permet de résoudre les équations qui régissent les processus de mélange, d'échanges, de transport et de transformation de polluants ou de substances naturelles dans les milieux aquatiques. Elle a souvent servi pour étudier le devenir et le transport des contaminants dans les eaux (Holly *et al.*, 1990; Ménigault *et al.*, 1990; Connolly *et al.*, 2000, Wu *et al.*, 2005; Roshanfekr *et al.*, 2008), ce qui est important pour la prévention des risques pour la santé et écologiques (Holly *et al.*, 1990).

### 2.3.1 Équation de base de la modélisation de la qualité

L'équation de base de la modélisation de qualité qui gouverne le transport de soluté dans un cours d'eau (Cox, 2003) est telle que:

$$\frac{\partial \vec{c}}{\partial t} = -\vec{u}_i \frac{\partial \vec{c}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \varepsilon_{x_i} \frac{\partial \vec{c}}{\partial x_i} \right) + \Delta \vec{c} \quad (2.5)$$

Avec,

$\vec{c}$  – Vecteur multi-dimensionnel de la concentration de masse de chaque soluté

$x_i$  – Coordonnées de l'espace ( $i = 1, 2$  en 2D ou  $1, 2, 3$  en 3D).

$\vec{u}_i$  – Composantes de la vitesse  $\varepsilon_{x_i}$  – Coefficient de diffusion turbulente ou diffusivité

$\Delta \vec{c}$  – Taux de change/transformation des solutés liés à des processus/réactions internes tels que la nitrification, la biodégradation, etc.

Dans l'équation 2.5, le 1<sup>er</sup> terme à gauche représente le taux de transport de masse, les 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> termes à droite représentent l'advection et la diffusion tandis que le 3<sup>e</sup> terme est pour le taux de variation des concentrations de solutés liés à des processus/réactions internes tels que la nitrification, la biodégradation, etc. Cette équation diffère des équations 2.1 à 2.4 par le fait qu'elle combine les processus de transport par advection-diffusion et inclut les processus de transformation et de dégradation des solutés.

Cette équation met à l'évidence les différents éléments importants indispensables pour la résolution de cette équation et la réalisation d'une modélisation de qualité, dont :

- Un modèle hydrodynamique pour calculer les composantes de la vitesse et de la diffusion turbulente;
- Une équation de transport de solutés pour décrire le mouvement des solutés conservatifs;
- Des équations de processus de qualité pour décrire les transformations des substances (Rauch *et al.*, 1998).

Selon que les processus simulés prédominent dans la direction longitudinale (axe des y-), les directions longitudinales et latérales (axes x- et y-) ou les directions longitudinales, latérales et verticales (axes x-, y- et z-), la résolution de l'équation 2.5 peut être simplifiée respectivement à

1, 2 ou 3 dimension(s). A ceci correspondent des modèles unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) pour la résolution des équations simplifiées.

### 2.3.2 Modélisation de qualité unidimensionnelle 1D

Les modèles unidimensionnels sont utilisés dans le cas où la dynamique des processus simulés, dans le bief étudié, est prédominante dans la direction de l'écoulement ou longitudinal que dans les autres directions (Cox, 2003). Ces modèles sont des choix judicieux dans les cas de biefs de cours d'eau de 10<sup>4</sup>m de longueur et plus (Papanicolaou *et al.*, 2008).

#### Équations hydrodynamiques de modélisation en 1D

Même si l'on parle de la modélisation de la qualité de l'eau, il est important de souligner que les équations hydrodynamiques sont requises pour solutionner les composantes de la vitesse et de la diffusion turbulente présents dans l'équation de transport de soluté. La plupart des modèles de qualité 1D résolvent les équations hydrodynamiques différentielles de la conservation de masse (équation 2.6 (a)) et de la quantité de mouvement de Saint-Venant (équation 2.6 (b)) par des méthodes numériques de différences finies (Cox, 2003; Papanicolaou *et al.*, 2008).

$$\frac{\partial A_x}{\partial t} + \frac{\partial Q}{\partial x} = q \quad 2.6 (a)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial \left( \frac{\alpha Q^2}{A} \right)}{\partial x} + gA \frac{\partial y}{\partial x} - gA(S_0 - S_f) = 0 \quad 2.6 (b)$$

Avec,  $A$  – Aire mouillée [L<sup>2</sup>],  $Q$  – Débit de l'écoulement [L<sup>3</sup>T<sup>-2</sup>],  $q$  – Débit latéral entrant par unité de longueur [L<sup>2</sup>T<sup>-2</sup>],  $x$  – Longueur [L],  $y$  – Profondeur [L],  $g$  – Accélération de la pesanteur [LT<sup>-2</sup>],  $S_0$  – Pente du lit [L<sup>-1</sup>],  $S_f$  – Angle de frottement [L<sup>-1</sup>]. Le 1<sup>er</sup> terme à gauche de l'équation 2.6 (b), représente le taux de variation du débit en fonction du temps; le 2<sup>e</sup>, le taux de variation de la quantité de mouvement due à l'advection; le 3<sup>e</sup>, la force de pression et le 4<sup>e</sup>, les forces de gravité et de frottement (Cox, 2003).

#### Équation de transport de solutés 1D

L'équation de transport de solutés permettant de décrire le mouvement conservatif est l'équation d'advection-dispersion en 1D (voir équation 2.5).

#### Processus de transformation ou de qualité

Lors de leur transport dans un bief d'un cours d'eau donné, les substances transportées peuvent subir des transformations ou dégradations dues à des réactions physico-chimiques ou biologiques représenté par le 3<sup>e</sup> terme à droite de l'équation 2.5. La forme la plus couramment utilisée par les modèles de qualité pour représenter ces changements est (Cox, 2003):

$$\frac{dc}{dt} = -KC \quad (2.7)$$

Avec  $K$  – Constante de dégradation,  $C$  – Concentration massique du soluté

### 2.3.3 Modélisation de qualité 2D et 3D

Les modèles 2D sont utilisés dans les cas où la dynamique des processus simulés est importante dans le plan ( $x, y$ ) et que les processus peuvent être représentés par des moyennes sur l'axe  $z$  (la profondeur). Tandis que les modèles 3D servent lorsque la dynamique des processus simulés requiert un aperçu dans toutes les directions de l'espace ( $x, y, z$ ).

#### Équations hydrodynamiques 2D et 3D

La plupart des modèles de qualité 2D et 3D résolvent les équations hydrodynamiques basées sur les équations de conservation de la masse (équation 2.8) et de la quantité de mouvement de Navier-Stokes (équation 2.9), à l'aide des méthodes numériques de différences finies, d'éléments finis ou de volumes finis (Lane, 1998; Papanicolaou *et al.*, 2008). Pour les modélisations en 2D, certaines hypothèses et simplifications sont appliquées. Ceci est expliqué en détail dans les sections qui suivent.

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho uw) = 2\rho u\zeta \sin \Phi - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \quad 2.9 (a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho uv) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v^2) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho vw) = 2\rho v\zeta \sin \Phi - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \quad 2.9 (b)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho uw) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho vw) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w^2) = -\rho g - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad 2.9 (c)$$

Avec,  $u, v, w$  – composantes de la vitesse [ $LT^{-1}$ ],  $x, y, z$  – coordonnées cartésiennes,  $p$  – pression [ $ML^{-1}T^{-2}$ ],  $\rho$  – masse volumique [ $ML^{-3}$ ],  $\tau$  – contrainte de cisaillement [ $ML^{-1}T^{-2}$ ],  $\zeta$  – angle de rotation de la terre,  $\Phi$  – latitude.

Dans les équations 2.9 (a), (b) et (c), les 1<sup>ers</sup> termes à droite représentent le taux de variation de la quantité de mouvement par unité de volume en fonction du temps et les 3 autres termes représentent les taux de variation de la quantité de mouvement dus à l'advection. Les 1<sup>ers</sup> termes à gauche représentent les forces de Coriolis dans les équations 2.9 (a) et (b) et la force gravitationnelle dans l'équation 2.9 (c). Les 2<sup>es</sup> termes dans les équations 2.9 (a), (b) et (c) représentent les gradients de pression, tandis que les 3<sup>es</sup>, 4<sup>es</sup> et 5<sup>es</sup> termes représentent les forces de cisaillement issues du mouvement du fluide et des fluctuations turbulentes des particules du fluide (Lane 1998; Bates *et al.*, 2005).

Dans le cas des écoulements dans des canaux larges et peu profonds (peu stratifié) tels que dans les rivières, l'équation 2.9 (c) peut être simplifiée en l'équation 2.10 (pression hydrostatique), en tenant compte du fait que l'échelle verticale est petite par rapport à l'échelle horizontale et en supposant que la masse volumique est constante sur la profondeur (Lane, 1998).

$$p = \rho g (h - z_b) \quad (2.10)$$

Avec,  $h$  - le niveau de la surface libre et  $Z_b$  - le fond.

En incluant l'équation 2.10 dans les équations 2.9 (a) et (b) et en supposant que le niveau du lit  $Z_b = 0$ , on obtient les équations moyennées sur la profondeur 2.11 (a) et (b) (Lane, 1998).

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(u) + \frac{\partial}{\partial x}(u^2) + \frac{\partial}{\partial y}(uv) \\ = & 2\rho u \zeta \sin \Phi - g \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \end{aligned} \quad 2.11 (a)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t}(v) + \frac{\partial}{\partial x}(uv) + \frac{\partial}{\partial y}(v^2) \\ = & 2\rho v \zeta \sin \Phi - g \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \end{aligned} \quad 2.11(b)$$

La résolution en 2D commence avec les équations moyennées sur la profondeur 2.11 (a) et (b) avec pour objet de déterminer la distribution horizontale des composantes de la vitesse moyenne,  $\bar{U}$  et  $\bar{V}$ . Ici, les lettres majuscules et les barres sont utilisées pour indiquer respectivement les vitesses moyennes sur la profondeur et dans le temps. Ces composantes sont définies par (Lane, 1998; Bates *et al.*, 2005):

$$\langle\langle V_i \rangle\rangle = \frac{1}{h} \int_0^h v_i dz \quad (i = x, y) \quad (2.12)$$

En incluant l'équation 2.12 dans les équations 2.8 et 2.11, on obtient les formes moyennées sur la profondeur des équations de la conservation de la masse et de la quantité de mouvement (RANS- *Reynolds Averaged Navier-Stokes*) suivantes, tout en supposant que  $Z_b = 0$  et que les forces de Coriolis sont négligeables (Lane, 1998; Bates *et al.*, 2005):

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(h\bar{U}) + \frac{\partial}{\partial y}(h\bar{V}) = 0 \quad (2.13)$$



$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t}(\bar{U}) + \frac{\partial}{\partial x}(\bar{U}^2) + \frac{\partial}{\partial y}(\bar{U}\bar{V}) \\
& = -g \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x}(\bar{\tau}_{xx}) + \frac{1}{\rho h} \frac{\partial}{\partial y}(\bar{\tau}_{xy}) + \frac{\tau_{bx}}{\rho h} + \frac{1}{\rho h} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^h \rho(\bar{u} - \bar{U})^2 dz \\
& + \frac{1}{\rho h} \frac{\partial}{\partial y} \int_0^h \rho(\bar{u} - \bar{U})(\bar{v} - \bar{V}) dz
\end{aligned} \tag{2.14 (a)}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t}(\bar{V}) + \frac{\partial}{\partial x}(\bar{U}\bar{V}) + \frac{\partial}{\partial y}(\bar{V}^2) \\
& = -g \frac{\partial h}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x}(\bar{\tau}_{xy}) + \frac{1}{\rho h} \frac{\partial}{\partial y}(\bar{\tau}_{yy}) + \frac{\tau_{by}}{\rho h} + \frac{1}{\rho h} \frac{\partial}{\partial x} \int_0^h \rho(\bar{u} - \bar{U})(\bar{v} - \bar{V}) dz \\
& + \frac{1}{\rho h} \frac{\partial}{\partial y} \int_0^h \rho(\bar{v} - \bar{V})^2 dz
\end{aligned} \tag{2.14 (b)}$$

Les équations 2.14 (a) et (b) incluent des termes additionnels :

- $(\tau_{bi})$  qui représentent les contraintes de cisaillements de fond (liées à la rugosité du lit);
- Et les deux derniers termes à droites des équations qui sont des termes de dispersion.

Il est important de signaler que les moyennes sur la profondeur par Reynolds introduisent de nouveaux termes dans les équations 2.11 et 2.14 connus sous le nom de contrainte de cisaillement turbulente ou de Reynolds  $(\overline{v_i v_j})$  de tel sorte que (Lane, 1998; Bates *et al.*, 2005):

$$\frac{\tau_{ij}}{\rho} = \mu \left( \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} \right) - \overline{v_i v_j} \tag{2.15}$$

Avec,  $\bar{v}_i, \bar{v}_j$  – Composantes de la vitesse moyenne,  $x_i, x_j$  – Coordonnées cartésiennes,  $\mu$  – Viscosité dynamique et  $\overline{v_i v_j}$  – Contrainte de cisaillement turbulente ou de Reynolds.

Les termes de turbulence rendent complexe la résolution des équations hydrodynamiques ci-hauts citées et requièrent l'utilisation d'une clause de fermeture telle que la fermeture proposée par Boussinesq (équation 2.16) et des modèles de turbulence pour leur résolution.

$$-\overline{v_i v_j} = \nu_{ij} \left( \frac{\partial \bar{v}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \bar{v}_i}{\partial x_j} \right) \tag{2.16}$$

Où,  $\nu_{ij}$  représente la viscosité turbulente (*Eddy viscosity*)

Il existe différentes méthodes qui ont été proposées pour déterminer la viscosité turbulente dont :

- Le modèle de la longueur de mélange, basée sur les équations de transport proposées par Kolmogorov et Prandtl et convenable pour les modélisations en 1D et/ou 2D,

- Les modèles  $k - \varepsilon$  et  $k - \omega$  respectivement basés sur des équations d'énergie cinétique et de dissipation d'énergie turbulente. Ils sont de plus en plus utilisés en ingénierie et pour la modélisation en 2D,
- La modélisation de la turbulence à l'aide de la viscosité des grands remous qui est plus exigeante. Elle prend en compte la viscosité turbulente des échelles de sous-maille (Lane, 2008; Bates *et al.*, 2005).

### Équation de transport de solutés en 2D et 3D

Le transport de solutés conservatifs dans les modèles de qualité 2D et 3D est représenté soit par l'advection-dispersion ou soit par l'advection diffusive, dépendamment du modèle, pour décrire le mouvement des solutés (voir équations 2.3, 2.4 et 2.5). Lors du calage d'un modèle de qualité donné, il est important de savoir si celui-ci utilise le coefficient de dispersion ou de diffusion turbulente car cela peut provoquer une grande marge d'erreur, étant donné que  $E_{x_i} \gg \varepsilon_{x_i}$  (d'un ordre de magnitude allant jusqu'à  $10^3$ ).

### Processus de transformation ou de qualité

Les transformations et/ou dégradations que subissent les substances transportées sont également représentés par l'équation de dégradation de premier ordre (équation 2.7).

#### 2.3.4 Logiciels ou modèles de qualité d'eau existants

Il existe un grand nombre de logiciels ou modèles de qualité d'eau à travers le monde appliqués aux rivières. La plupart d'entre eux ont été développés juste pour répondre à des situations particulières ou locales d'étude de qualité d'eau (Cox, 2003). Cependant, une attention particulière doit être portée lors du choix du modèle ou logiciel de modélisation afin d'éviter le risque de non-représentativité de scénarios étudiés (Papanicolaou *et al.*, 2008).

Selon la complexité des propriétés physico-chimiques régissant le transport et le devenir d'une substance donnée, les modèles de qualité incluent des termes supplémentaires pour simuler les processus de transformations et de dégradations propres à la substance. Ainsi, par exemple, pour simuler le transport et le devenir de micropolluants organiques persistants, certains de ces modèles vont inclure des coefficients de solubilité, de partition, d'adsorption, de vaporisation, des taux de remise en suspension, etc. représentatifs des différents processus présentés à la Figure 2.9 (Conolly *et al.*, 2000; Maria *et al.*, 2008; Delft3D-WAQ, 2011). Les sections suivantes présentent quelques logiciels/modèles de qualité qui ont été utilisés par d'autres études pour modéliser le transport de quelques métaux traces (Cd et Pb) et micropolluants organiques persistants (précisément les diphényles et benzènes (poly)chlorés).

## Logiciels ou modèles de qualité d'eau 1D

La plupart des logiciels 1D requièrent peu de données pour leur calage et validation, ce qui les rend simple, facile à utiliser et moins dispendieux. Ils sont recommandés pour les processus simples, tels que le mélange des eaux sur une longue distance, l'estimation de la température. Et ce, afin d'éviter le risque de ne pas représenter adéquatement les scénarios étudiés, lequel augmente avec la simplification des modèles (Papanicolaou *et al.*, 2008). On peut citer à titre d'exemple les modèles: FASTER (développé par le groupe du *Environmental Water Management Research Centre, School of Engineering, Cardiff University*), HEC-RAS développé par le *US Army Corps of Engineers*, MIKE 11 (développé par le *Danish Hydraulic Institute*) qui ont servis auparavant pour des modélisations de qualité d'eau.

Le modèle numérique FASTER (*Flow and Solute Transport in Estuaries and Rivers*) a été utilisé par Roshanfekr *et al.* (2008) et Kashefipour *et al.* (2012) pour simuler le transport de métaux traces dans les biefs de cours d'eau. Ces études ont aussi montré l'utilité de tenir compte du pH et de la conductivité (EC) dans la modélisation de transport de métaux traces lors du calcul du coefficient  $K$  de dégradation de premier ordre, suite à leur rôle non-négligeable dans l'adsorption et la désorption de ceux-ci. Ainsi, une amélioration de l'erreur sur le résultat de la modélisation passant de 76.4% à 2.3%, peut être observée, selon que  $K = 0$  ou que  $K$  est calculé en fonction de la température, ou du pH, ou de la conductivité (EC) ou encore du pH et de EC (voir Figure 2.11). Ceci montre qu'il est mieux de prendre en considération ces paramètres lors de la simulation de métaux pour mieux représenter les scénarios simulés.

	Calibration			Verification		
	RMSE	$R^2$	%Error	RMSE	$R^2$	%Error
$\kappa = 0$	0.1086	0.991	71.11	0.1483	0.999	76.42
$\kappa = 0.38$	0.0126	0.947	7.67	0.0171	0.997	8.47
$\kappa = -0.2462 \times \text{pH} + 2.3738$	0.0028	0.996	1.78	0.0114	0.999	4.16
$\kappa = -0.000201 \times \text{EC} + 0.7286$	0.0041	1.000	2.54	0.0050	0.993	2.56
$\kappa = -0.1231 \times \text{pH} - 0.0001 \times \text{EC} + 1.5512$	0.0035	0.999	2.18	0.0046	0.998	2.29

Figure 2.11- Résultats de la modélisation de transport de cadmium dissout (tirée de Kashefipour *et al.*, 2012)

## Logiciels ou modèles de qualité 2D

Il existe plusieurs modèles de qualité 2D variant des plus simples et moins coûteux aux plus complexes, plus coûteux et plus demandant en termes de données requises pour leur calage et leur validation. On peut citer à titre d'exemple :

- Le Modèle POLDER qui a servi auparavant pour simuler la dispersion bidimensionnelle d'un polluant en cas de pollution accidentelle ou de pollution chronique dans les cours d'eau (Holly *et al.*, 1990). C'est un modèle simple, peu demandant en termes de données de base requises dont les données topographiques et hydrauliques, les conditions de rejets

des polluants et une estimation des coefficients de diffusion. Il est adapté pour des simulations de dispersion et de mélange de polluants dans un cours d'eau.

- Le Modèle de transport et bioaccumulation des BPC dans le *Upper Hudson River*, qui a été développé par Connolly *et al.* (2000) sur base du modèle HydroQual, pour évaluer l'efficacité de la régénération naturelle et de l'assainissement actif dans la diminution des concentrations de PCB dans l'eau, dans les sédiments et dans le biote. Ce modèle inclut différents coefficients représentatifs des processus d'échange présentés à la Figure 2.9 et propre aux BPC. Ce modèle a permis d'avoir une bonne corrélation (95%) entre les données prises sur le site et les résultats de modélisation, en termes de distribution spatiale et temporelle des BPC, dans le bief étudié.
- Le modèle dynamique 2D, d'advection et dispersion combinés, incluant les processus d'échange, la bioaccumulation dans la biote et les sédiments, la biodégradation et évaporation, développé par Maria *et al.* (2008). Ce modèle a été développé pour de simuler et prédire la dispersion et la bioaccumulation des benzènes (poly)chlorés, faisant partie des polluants organiques persistants, dans les cours d'eau.

Notons que c'est dans cette catégorie que se retrouvent la plupart des modèles utilisés pour des études apparentées à l'étude présente. Ceci peut s'expliquer par le fait que le milieu d'étude fait partie des cours d'eau larges, peu profonds et peu stratifiés sur la profondeur. Par conséquent, les processus simulés, peuvent être considérés comme prédominant en 2D sans pour autant biaiser les résultats de modélisation (Cox, 2003; Papanicolaou *et al.*, 2008).

### Logiciels ou modèles de qualité 3D

Les modèles 3D requièrent plus de données que ceux en 1D et en 2D pour leur calage et validation. Ils sont adaptés pour des scénarios ou substances ayant une distribution plus complexe et stratifiée sur la profondeur et sont utilisés là où les modèles 2D ne représentent pas bien la physique du problème étudié. A savoir, des scénarios qui varient avec ou qui impliquent les profils verticaux de vitesses, les courants secondaires dans les coudes de rivières ou autres écoulements en 3D. On peut citer à titre d'exemple, les modèles GBTOXe, FAST3D, MIKE3 et Delft3D (Papanicolaou *et al.*, 2008).

Le modèle GBTOXe a été développé par Bierman *et al.* (1992) pour prédire le transport et le devenir des BPC dans les milieux riverains. Il a été utilisé à l'origine au Wisconsin, dans la Green Bay, pour étudier le transport des BPC. Le modèle de qualité MIKE3 qui a été développé par le *Danish Hydraulic Institute* (1993) et qui est capable de simuler la qualité des métaux traces. Quant au modèle de qualité de Delft3D développé par le *Delft Hydraulic Laboratory* (1999), il permet de simuler les métaux traces et les micropolluants organiques persistants. Ces modèles sont moins utilisés car même s'ils sont pour la plupart robustes, ils ne sont pas disponibles gratuitement, il faut les acheter et ils sont assez dispendieux. Ils sont tout autant complexes et requièrent plus de données pour leur calage et leur validation ainsi qu'une plus grande capacité de la part des ordinateurs pour les faire rouler (Papanicolaou *et al.*, 2008).

### 3 Présentation du modèle Delft2D3D

Le modèle choisi pour simuler le transport de contaminants visés par cette étude est le modèle Delft2d3d qui a été développé par *Deltares systems*, Pays-Bas. Ce modèle, utilise la méthode numérique de différence finie pour résoudre les équations hydrodynamiques. Il est adapté pour la modélisation en milieux naturels tels que les zones côtières, riveraines, estuariennes et les milieux artificiels tels que les ponts et les ports. Il a déjà été utilisé auparavant pour la modélisation hydrodynamique et de la qualité de l'eau du port Tolo et de la baie Mirs, situés à Hong Kong (Roelvink *et al.*, 1994 ; Wang *et al.*, 1999 ; Delft *Hydraulics*, 1999). Aussi, l'étude morphodynamique qualitative de Hibma *et al.* (2003), portant sur la formation de banc dans les estuaires allongés, a montré la bonne capacité du modèle à représenter schématiquement les problèmes étudiés sur le terrain. Même si ce modèle a été le plus utilisé auparavant par des études portant sur des zones côtières, estuariennes et des ports, certaines études ont aussi montré sa capacité à modéliser des processus (hydro)dynamiques dans des cours d'eau (Roelvink *et al.*, 1994 ; Wang *et al.*, 1999 ; Delft *Hydraulics*, 1999; Hibma *et al.* 2003; Duang, 2005; Hu *et al.*, 2009). Dans le cadre de cette étude, le modèle Delft2d3d a été préféré aux autres modèles existants suite à sa capacité de simuler une vaste gamme de micropolluants organiques et de métaux traces (dont ceux auxquels l'étude s'intéresse) en 2D et/ou en 3D. Aussi, le modèle offre une flexibilité à l'utilisateur d'entrer des données régissant des paramètres jugés importants et qui ne figurent pas dans les paramètres de base du modèle (Delft3D-WAQ, 2011). Ceci est très avantageux surtout dans le cas des substances comme le BPA et les molécules pharmaceutiques qui n'ont pas fait l'objet de plusieurs études auparavant.

La modèle Delft2d3d est constituée par une suite de modèles destinés à simuler les écoulements bidimensionnels ou tridimensionnels (FLOW), le transport de sédiments (SED), les changements morphologiques, les vagues (WAVE), la qualité d'eau (WAQ) et l'écologie (ECO) ainsi que l'interaction entre ces processus. Étant donné que l'étude présente s'inscrit dans le cadre de la modélisation hydrodynamique-environnementale, un accent particulier va être mis sur les modules Delft3D-FLOW et Delft3D-WAQ, qui servent à la modélisation hydrodynamique et de la qualité d'eau indispensable à cette étude.

#### 3.1 Le module Delft3D-FLOW

Le module Delft3d-FLOW permet la résolution des équations hydrodynamiques (voir section 3.3.1) par la méthode numérique de différence finie. Les principales données requises pour caler et valider le modèle sont le maillage et la bathymétrie du domaine, les conditions initiales, les conditions frontières, la rugosité du lit, la viscosité turbulente, la diffusivité turbulente et la température ambiante. Le modèle Delft2d3d dispose d'un générateur de maillage Delft3D-RGFGRID qui permet de dessiner, préalablement à la modélisation hydrodynamique, des maillages rectangulaires qui répondent aux exigences qualitatives et quantitatives du modèle (les dimensions des mailles, l'orthogonalité, le lissage, la résolution, etc.). Il dispose aussi d'un

module Delft3D-QUICKIN qui permet d'interpoler la bathymétrie par la méthode de triangulation de Delaunay et de la manière afin qu'elle s'adapte au maillage. L'ordre de grandeur de certains paramètres de calage est suggéré par le manuel Delft3D-FLOW (2011). À savoir :

- (i) Pour la taille des mailles :  $\leq 10\text{m}$ , il est suggéré d'utiliser des mailles relativement grossières pour la modélisation de qualité,
- (ii) Pour la viscosité turbulente ( $\nu_H^{back}$ ) et la diffusivité turbulente ( $D_H^{back}$ ): entre  $0-10 \text{ m}^2/\text{s}$ ,
- (iii) Pour la rugosité : le coefficient de Manning peut varier entre  $0 - 0.04$ .

Notons que ces paramètres ( $\nu_H^{back}$  et  $D_H^{back}$ ) sont expliqués en détail dans les sections suivantes. Il est aussi important de signaler que la viscosité turbulente et la diffusivité turbulente dans le modèle Delft3D-FLOW tiennent compte de la turbulence et de la dispersion. Le coefficient de dispersion varie entre  $1-10 \text{ m}^2/\text{s}$  tandis que le coefficient de viscosité turbulente peut varier entre  $0.2-1 \text{ m}^2/\text{s}$  pour les rivières larges, ce qui explique l'ordre de grandeur proposée par le modèle Delft3D (Schnoor, 1996). Les sections 3.1.1 et 3.1. 2 expliquent de manière plus détaillée la façon dont ces coefficients sont calculés dans le modèle.

### 3.1.1 Coefficient de viscosité turbulente dans le modèle

Le modèle Delft3D-FLOW tient compte des échelles de turbulences non-résolues (échelles de sous-maille et de sous-filtre, le filtre utilisé est le *Forester filter*) dues aux contributions des forces et mouvements turbulents horizontaux. Pour remédier au premier cas (échelle de sous-maille), il utilise les simulations de grands remous (*Horizontal Large Eddy Simulation*, HLES) et calcule un coefficient de viscosité horizontal de sous-maille  $\nu_{SGS}$  (*sub-grid scale horizontal Eddy viscosity*) tandis que pour le deuxième cas (échelle de sous-filtre), il introduit un coefficient de viscosité horizontal ambiant qui représente la contribution horizontale de la turbulence 2D et de la dispersion (voir Tableau 3.1 et les équations 3.1 et 3.2).

Tableau 3.1 - Les différentes options de calcul de la viscosité turbulente dans Delft3D-FLOW

Modèle dans Delft3D	$\nu_{SGS}$	$\nu_H^{back}$ (représente) :	$\nu_{3D}$	$\nu_V^{back}$ (représente)
2D, sans HLES	—	Turbulence-2D + coefficient de dispersion	—	—
2D, avec HLES	Calculé par HLES	Turbulence-3D + coefficient de dispersion	—	—
3D, sans HLES	—	Turbulence-2D	Calculé par un modèle intégré de turbulence vertical	Viscosité turbulente verticale ambiante
3D, avec HLES	Calculé par HLES	—	Calculé par un modèle intégré de turbulence vertical	Viscosité turbulente verticale ambiante
Défini par	HLES	L'utilisateur	Modèle de turbulence intégré	L'utilisateur

Les coefficients de viscosité turbulente horizontale et verticale,  $\nu_H$  et  $\nu_V$ , sont présentés aux équations 3.1 et 3.2 suivantes :

$$\nu_H = \nu_{SGS} + \nu_v + \nu_H^{back} \quad (3.1)$$

$$\nu_V = \nu_{mol} + \max(\nu_{3D}, \nu_V^{back}) \quad (3.2)$$

Où,  $\nu_{mol}$  – la viscosité cinématique,  $\nu_{3D}$  – la contribution en 3D qui est calculée par un modèle de turbulence 3D intégré dans Delft3D et le  $\nu_H^{back}$  et  $\nu_V^{back}$  – représentent respectivement la contribution de la turbulence ambiante horizontale et verticale du milieu.

### 3.1.2 Coefficient de diffusion turbulente dans le modèle

Le Tableau 3.2 ainsi que les équations 3.3 et 3.4 présentent les méthodes de calcul des coefficients de diffusion horizontale et verticale turbulente  $D_H$  et  $D_V$ .

Tableau 3.2- Les options de calcul de la diffusivité turbulente offertes par Delft3D-FLOW

Modèle - Delft3D	$D_{SGS}$	$D_H^{back}$ (représente) :	$D_{3D}$	$D_V^{back}$ (représente)
2D, sans HLES	-	Turbulence-2D + coefficient de dispersion	–	–
2D, avec HLES	Calculé par HLES	Turbulence-3D + coefficient de dispersion	–	–
3D, sans HLES	-	Turbulence-2D	Maximum entre la valeur du modèle de turbulence et celle de l'échelle Ozmidov ( $L_{oz}$ )	Diffusivité turbulente ambiante
3D, avec HLES	Calculé par HLES	–	Maximum entre la valeur du modèle de turbulence et celle de l'échelle Ozmidov ( $L_{oz}$ )	Diffusivité turbulente ambiante
Défini par	HLES	L'utilisateur	Modèle de turbulence intégré dans Delft3D	L'utilisateur

Les coefficients de diffusion turbulente horizontale et verticale,  $D_H$  et  $D_V$ , sont tels que :

$$D_H = D_{SGS} + D_V + D_H^{back} \quad \text{et} \quad D_V = \frac{\nu_{mol}}{\sigma_{mol}} + \max(D_{3D}, D_V^{back}) \quad (3.3)$$

$$D_{3D} = \max\left(\frac{\nu_{3D}}{\sigma_c}, 0.2L_{oz}^2 \sqrt{-\frac{g}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z}}\right) \quad (3.4)$$

Avec,  $D_m = \frac{\nu_{mol}}{\sigma_{mol}}$  – la diffusion moléculaire propre à la substance dissoute,  $D_H^{back}$  et  $D_V^{back}$  – les contributions de la turbulence et de la diffusivité ambiante,  $D_{3D}$  – la contribution de la turbulence calculée par un des modèles de turbulence,  $\sigma_c$  – le nombre de Prandtl-Schmidt,  $L_{oz}$  – l'échelle de longueur d'Ozmidov.

Pour plus de détails sur les calculs et les valeurs numériques des différents paramètres, voir le manuel pour l'utilisateur de Delft3D-FLOW (2011) et de Delft3D-WAQ (2011).

## 3.2 Le module Delft3D-WAQ

Les conditions hydrodynamiques (la vitesse, la hauteur d'eau, la densité, la salinité, la viscosité turbulente verticale et la diffusivité verticale) calculées dans le module Delft3D-FLOW sont utilisés comme données d'entrée pour le module de qualité d'eau Delft3D-WAQ (Delft3D-FLOW, 2011). Toutefois, ceci requiert une étape intermédiaire assurée par le programme Delft3D-COUPPING, qui permet la conversion des données résultant de la modélisation hydrodynamique en données entrant pour la modélisation de la qualité d'eau.

Le module de qualité Delft3D-WAQ est capable de simuler les métaux traces et les micropolluants organiques. Pour les micropolluants organiques, les processus régissant leur transport ont déjà été implémentés dans le module de qualité pour l'hexachlorohexane (HCH), l'hexachlorobenzène (HCB), le BPC 153 (153), le Benzopyrène (BaP), le Fluoranthène (Flu), le Diuron (Diu), l'atrazine (Atr), le Mévinphos (Mef) et autres micropolluants non-spécifiés (OMP). Le dernier élément (OMP) est inclus pour offrir la possibilité à l'utilisateur d'entrer des processus pour des micropolluants qui ne figurent pas sur la liste (Delft3D-WAQ, 2011).

Quant aux métaux, les processus régissant leur transport sont implémentés pour trois groupes :

- Groupe 1, formateurs de sulfures: Cd, Cu, Zn, Ni, Hg, Pb
- Groupe 2, formateurs d'hydroxydes: Cr,
- Groupe 3, pour les anions libres: As et Va.

Le module de qualité Delft3D-WAQ offre aussi la possibilité à l'utilisateur d'implémenter des processus pour des métaux qui ne figurent pas sur la liste (Delft3D-WAQ, 2011).

### 3.2.1 Partition des micropolluants dans le modèle

La partition est le processus selon lequel les substances sont distribuées parmi les différentes phases soit par solubilisation, s'adsorption ou précipitation. Dans le module Delft3D-WAQ, les micropolluants organiques et les métaux traces sont répartis entre la matière inorganique (im), la matière organique dissoute (doc), les débris organiques (poc) et les phytoplanctons (alg). Les concentrations en matière inorganique ( $c_{im}$ ), la matière organique dissoute ( $c_{doc}$ ), les détriments ( $c_{poc}$ ) et les phytoplanctons ( $c_{alg}$ ) peuvent être calculées par le modèle ou imposées par l'utilisateur.

Pour les métaux traces, les coefficients de partition peuvent être imposés par l'utilisateur ou être calculés dans le modèle à l'aide d'une repro-fonction (REPRO) du modèle qui permet d'ajuster les coefficients de partition à des valeurs observées dans d'autres systèmes d'eau à l'aide d'une régression linéaire (logarithmique) multivariée. Deux repro-fonctions sont inclus dans le modèle dont une plus simplifiée basée sur le pH, la salinité et l'échange cationique) qui donne de bons résultats pour le Cadmium et une autre plus complexe qui convient pour plusieurs métaux traces (Delft3D-WAQ). La première repro-fonction a été appliquée à la North Sea et la seconde a été



appliquée à la Rivière Rhine (WL| Delft hydraulics, 1993c). Dans le cadre de cette étude, c'est la seconde repro-fonction qui a été choisie étant donné qu'elle convient pour plusieurs métaux traces et qu'elle a été appliquée avec succès sur une autre rivière (la rivière Rhine).

### 3.2.2 Les résultats de simulations (données de sorties) du modèle

Les processus implémentés dans le modèle permettent de générer des résultats suivants pour les micropolluants organiques et métaux traces:

- Les différentes fractions particulaires et dissoutes
- Les concentrations totales, dissoutes et adsorbées sur la phase organique
- Les coefficients de partitions globaux apparents
- Les teneurs dans la matière solide en suspension, dans les détriments et dans les phytoplanctons

## 3.3 Équations hydrodynamiques et de transport de substances du modèle Delft3D

Comme tous les modèles hydrodynamique-environnementales utilisés en ingénierie pour prédire le transport de polluants dans les cours d'eau, le modèle delft3D inclue des équations hydrodynamiques et de qualité d'eau. Les équations hydrodynamiques sont résolues par des méthodes numériques de différences finies tandis que les équations de qualité sont résolues par des méthodes volume finis.

### 3.3.1 Équations hydrodynamiques du modèle Delft3D

Les formulations des équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement (équations moyennées de Navier-Stokes par Reynolds, RANS) dans le modèle Delft3D en coordonnées curvilignes sont telles que :

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial [(d + \zeta)U\sqrt{G_{\eta\eta}}]}{\partial \xi} + \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial [(d + \zeta)V\sqrt{G_{\xi\xi}}]}{\partial \eta} = Q \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{u}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{v}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\omega}{d + \zeta} \frac{\partial u}{\partial \sigma} - \frac{v^2}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \sqrt{G_{\eta\eta}}}{\partial \xi} + \frac{uv}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \sqrt{G_{\xi\xi}}}{\partial \eta} - fv \\ = \frac{1}{(d + \zeta)^2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( v_v \frac{\partial u}{\partial \sigma} \right) - \frac{1}{\rho \sigma \sqrt{G_{\xi\xi}}} P_\xi + F_\xi + M_\xi \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{u}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{v}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\omega}{d + \zeta} \frac{\partial v}{\partial \sigma} - \frac{u^2}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \sqrt{G_{\xi\xi}}}{\partial \eta} + \frac{uv}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \sqrt{G_{\eta\eta}}}{\partial \xi} - fu \\
& = \frac{1}{(d + \zeta)^2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( v_v \frac{\partial v}{\partial \sigma} \right) - \frac{1}{\rho_0 \sqrt{G_{\eta\eta}}} P_\eta + F_\eta + M_\eta
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Avec  $u, v, \omega$  –les composantes de la vitesse,  $\xi, \eta, \sigma$  –les coordonnées de l'espace,  $f$  –les forces de Coriolis,  $F_\xi$  et  $F_\eta$  –les forces de cisaillement,  $P_\xi$  et  $P_\eta$  –les gradients de pression,  $v_v$  –la viscosité turbulente verticale,  $M_\xi$  et  $M_\eta$  –les forces externes issues de structures hydrauliques et d'autres entrées et/ou sorties d'eau (déversoirs, réservoirs, etc.) et  $\sqrt{G_{\xi\xi}}, \sqrt{G_{\eta\eta}}, (d + \zeta)$  –les coefficients de transformation de coordonnées cartésiennes en coordonnées curvilignes. Dans l'équation 3.5,  $Q$  est défini par :  $Q = H \int_{-1}^0 (q_{in} - q_{out}) d\sigma + P - E$  et représente la contribution par unité de surface de tout débit d'eau entrant ( $q_{in}$ ) et sortant ( $q_{out}$ ), de précipitation ( $P$ ) et d'évaporation ( $E$ ).

Dans le modèle Delft3d-FLOW, les forces de cisaillement  $F_\eta$  et  $F_\xi$  (voir équations 3.6 et 3.7) sont définies par :

$$F_\xi = \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial \tau_{\xi\xi}}{\partial \xi} + \frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \tau_{\xi\eta}}{\partial \eta} \quad \text{et} \quad F_\eta = \frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \tau_{\eta\xi}}{\partial \xi} + \frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial \tau_{\eta\eta}}{\partial \eta} \tag{3.8}$$

Avec  $\tau_{\xi\xi}, \tau_{\xi\eta}, \tau_{\eta\xi}$  et  $\tau_{\eta\eta}$ , les contraintes de cisaillement dans le plan  $(\xi, \eta)$ . Elles sont telles que :

$$\begin{aligned}
\tau_{\xi\xi} &= \frac{2v_H}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \left( \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right); \quad \tau_{\eta\eta} = \frac{2v_H}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \left( \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \eta} \right) \quad \text{et} \\
\tau_{\xi\eta} &= \tau_{\eta\xi} = v_H \left\{ \frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \left( \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial u}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \left( \frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial \xi} \right) \right\}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Pour des écoulements à grande échelle, peu stratifié et où les effets dus à la mise à l'échelle sont négligeables (tel est le cas des milieux riverains, etc.), les contraintes de cisaillement aux frontières fermées peuvent être négligées. A partir des équations 3.8 et 3.9, on a :

$$\begin{aligned}
F_\xi &= v_H \left( \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} \right) \\
\text{et } F_\eta &= v_H \left( \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial^2 v}{\partial \eta^2} \right)
\end{aligned} \tag{3.10}$$

Rappelons que les termes  $v_H$  et  $v_v$  représentant les viscosités turbulentes sont expliqués de manière plus détaillée à la section 3.1.1.

### 3.3.2 Analogie des équations dans Delft3D avec celles de la littérature

Les différents termes retrouvés dans les équations hydrodynamiques de base du modèle peuvent s'expliquer en faisant une analogie avec d'autres formulations retrouvées dans la littérature. Le Tableau 3.3 résume l'analogie faite entre la terminologie utilisée dans l'équation de la conservation de la quantité de mouvement (équation 3.6) de Delft3D-FLOW et les équations 3.11 et 3.12 tirées respectivement de Lane (1998) et Robert *et al.* (2003).

$$\frac{\partial}{\partial t}(u) + \frac{\partial}{\partial x}(u^2) + \frac{\partial}{\partial y}(uv) + \frac{\partial}{\partial z}(uw) = 2u\Omega \sin \Phi - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \quad (3.11)$$

(Source: Lane, 1998)

$$\rho \left[ \frac{\partial V_1}{\partial t} + \frac{V_1}{h_1} \frac{\partial V_1}{\partial x_1} + \frac{V_2}{h_2} \frac{\partial V_2}{\partial x_2} + \frac{V_3}{h_3} \frac{\partial V_3}{\partial x_3} - V_2 \left( \frac{V_2}{h_2 h_1} \frac{\partial h_2}{\partial x_1} - \frac{V_1}{h_1 h_2} \frac{\partial h_1}{\partial x_2} \right) + V_3 \left( \frac{V_1}{h_1 h_3} \frac{\partial h_1}{\partial x_3} - \frac{V_3}{h_3 h_1} \frac{\partial h_3}{\partial x_1} \right) \right] \\ = f_1 - \frac{1}{h_1} \frac{\partial p}{\partial x_1} + \frac{1}{h_1} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x_1} + \frac{1}{h_2} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x_2} + \frac{1}{h_3} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x_3} \quad (3.12)$$

(Source: Robert *et al.*, 2003)

Tableau 3.3- Analogie de l'équation de moment de Delft3D-FLOW et celle de la littérature

Termes dans l'équation de Navier-Stokes	En coordonnées cartésiennes (Lane, 1998)	En coordonnées curviligne (Robert <i>et al.</i> , 2003)	En coordonnées curviligne dans Delft3D-FLOW
Composantes de vitesse	$u, v, w$	$V_1, V_2, V_3$	$u, v, w$
Coordonnées dans l'espace	$x, y, z$	$x_1, x_2, x_3$	$\xi, \eta, \sigma$
Coefficient de transformation de coordonnées cartésiennes en curvilignes	—	$h_1, h_2, h_3$	$\sqrt{G_{\xi\xi}}, \sqrt{G_{\eta\eta}}, (d + \zeta)$
Force de Coriolis	$2u\Omega \sin \Phi$	$f_1$	$f$
Dérivée partielle par rapport à x	$\frac{\partial}{\partial x}$	$\frac{1}{h_1} \frac{\partial}{\partial x_1}$	$\frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial}{\partial \xi}$
Dérivée partielle par rapport à y	$\frac{\partial}{\partial y}$	$\frac{1}{h_2} \frac{\partial}{\partial x_2}$	$\frac{1}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial}{\partial \eta}$
Dérivée partielle par rapport à z	$\frac{\partial}{\partial z}$	$\frac{1}{h_3} \frac{\partial}{\partial x_3}$	$\frac{1}{d + \zeta} \frac{\partial}{\partial \sigma}$
Force de cisaillement dans le plan (x,z)	$\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z}$	$\frac{1}{h_3} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x_3}$	$\frac{1}{(d + \zeta)^2} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( v_v \frac{\partial u}{\partial \sigma} \right)$
Force de cisaillement dans le plan (x,y)	$\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y}$	$\frac{1}{h_1} \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x_1} + \frac{1}{h_2} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x_2}$	$F_\xi$

### 3.3.3 Équations de transport de substances

Le modèle intègre plusieurs équations de qualité d'eau différentes les unes des autres selon l'aspect de qualité en vue (Traceur, MES, oxygène dissout et DBO, température, contamination bactérienne, eutrophisation, micropolluants, etc.). L'équation 3.11 présente l'équation de base de transport de solutés intégré dans le modèle Delft3D.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial(d+\zeta)c}{\partial t} + \frac{1}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \left\{ \frac{\partial[\sqrt{G_{\eta\eta}}(d+\zeta)uc]}{\partial \xi} + \frac{\partial[\sqrt{G_{\xi\xi}}(d+\zeta)vc]}{\partial \eta} \right\} + \frac{\partial\omega c}{\partial \sigma} \\
 &= \frac{d+\zeta}{\sqrt{G_{\xi\xi}}\sqrt{G_{\eta\eta}}} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left( D_H \frac{\sqrt{G_{\eta\eta}}}{\sqrt{G_{\xi\xi}}} \frac{\partial c}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left( D_H \frac{\sqrt{G_{\xi\xi}}}{\sqrt{G_{\eta\eta}}} \frac{\partial c}{\partial \eta} \right) \right\} + \frac{1}{d+\zeta} \frac{\partial}{\partial \sigma} \left( D_V \frac{\partial c}{\partial \sigma} \right) \\
 & - \lambda_d(d+\zeta)c + S
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Avec  $D_H$  et  $D_V$ , les coefficients de diffusion turbulente horizontale et verticale (voir section 3.1.2 pour plus de détails) et  $\lambda_d$ , la dégradation de premier ordre. Dans le membre gauche de l'équation 3.11, le 1<sup>er</sup> terme représente le taux de transport de masse par unité de temps, le 2<sup>e</sup> et le 3<sup>e</sup> représentent l'advection dans les directions  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\sigma$ . Dans le membre droit, le 1<sup>er</sup> terme et le 2<sup>e</sup> représentent la diffusion dans les directions  $\xi$ ,  $\eta$  et  $\sigma$ , le 3<sup>e</sup> terme représente les processus de dégradation de 1<sup>er</sup> ordre et le 4<sup>e</sup> les différents sources potentielles de contaminations (S).

## 4 Présentation du site d'étude

La présente étude porte sur le bief de la Rivière Coaticook, en amont de l'exutoire de la station municipale d'épuration des eaux usées (STEP). La rivière prend sa source dans le *Norton Pond*, (Vermont, États-Unis). Elle serpente à travers la ville de Coaticook qui est située à environ 45 km au sud de Sherbrooke et à 20 km de la frontière américaine, et ensuite dévale le parc de la Gorge de Coaticook avant de se jeter dans la rivière Massawippi, et ensuite dans la rivière Saint-François (voir Figure 4.1). Une carte plus détaillée du bassin versant est présentée à l'annexe A.

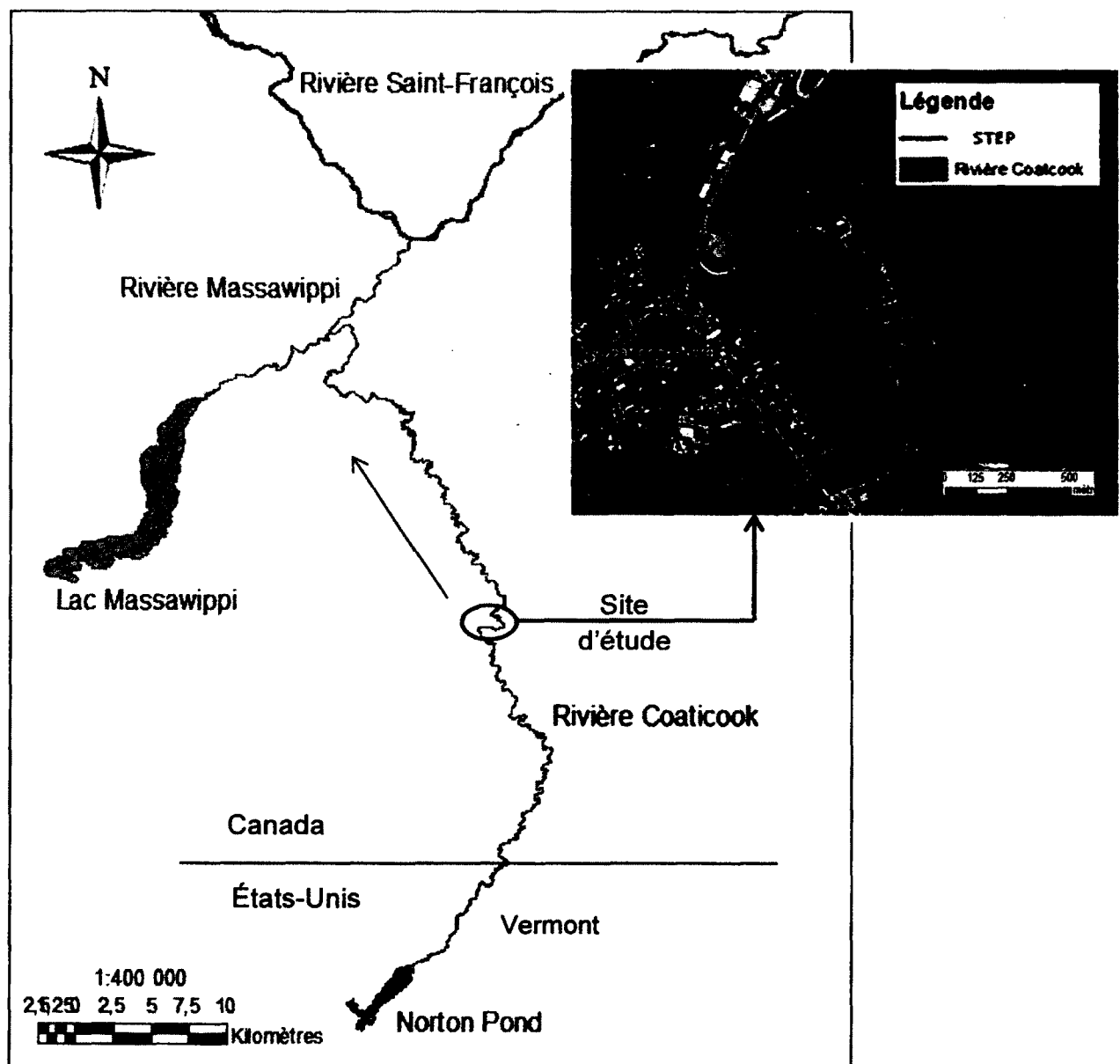


Figure 4.1- Présentation de la rivière Coaticook et du bief étudié

Le bief étudié mesure à peu près 800 m de longueur et d'environ 30 m de largeur. Il s'étend de 200 m en amont de l'exutoire de la STEP à 600 m en aval de celui-ci. La pente moyenne du lit de la rivière dans le bief étudié est de l'ordre de 0.02 m/m. Les rayons de courbure des deux courbes sont de l'ordre de 120 m (voir Figure 4.2). Il est situé au sein d'un terrain de camping, ayant une vocation touristique.

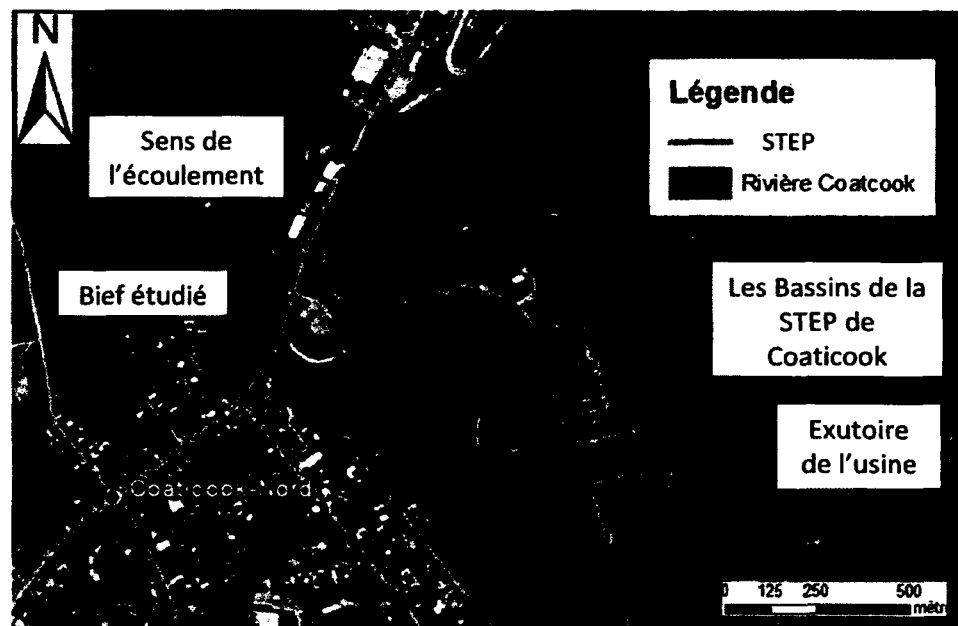


Figure 4.2- Bief étudié de la rivière Coaticook (Source: BDTQ, 2003 et Google Earth)

La STEP de la municipalité de Coaticook dessert une population de 7000 personnes et rejette en moyenne 6380 m<sup>3</sup>/jour (soit 0.074 m<sup>3</sup>/s) d'eaux usées épurées dans la rivière Coaticook. Le processus de traitement utilisé est essentiellement biologique, constitué de 4 bassins, dont 3 premiers bassins aérés et 1 dernier bassin de décantation, à travers lesquels les eaux usées de la municipalité sont traitées avant d'être rejetée dans la rivière (voir Figure 4.3). Leur capacité est respectivement de 13050, 32600, 48000 et 10200 m<sup>3</sup>. La capacité totale de la STEP est de 103850 m<sup>3</sup> et le temps de rétention de 16 jours. Le seul produit chimique utilisé lors du traitement des eaux usées est le sulfate ferrique, comme agent de coagulation.

Les principales activités en amont de la station qui peuvent générer des contaminants ou polluants sont constituées d'un hôpital, quelques usines de transformation de bois (meubles et armoires) et de vêtements, et la laiterie de Coaticook. La région est réputée pour ses activités d'agro-élevage, qui peuvent larguer des produits chimiques provenant de l'épandage, des engrais chimiques, des pesticides, des herbicides, des désinfectants, etc. D'ailleurs, elle fait partie des zones prioritaires d'intervention du phosphore du MDDEFP du Québec. Pour ce qui est des quelques usines de transformation de bois (meubles et armoires) et de vêtements, les eaux usées qui en proviennent n'entrent pas directement dans les procédés, elles sont utilisées pour le

refroidissement des pompes et des équipements, et sont par conséquent peu chargées en contaminants. Les principales sources des contaminants visées par cette étude (BPA, pharmaceutiques et métaux traces) proviendraient de l'hôpital de Coaticook, des fermes, de la laiterie et d'origine domestique.

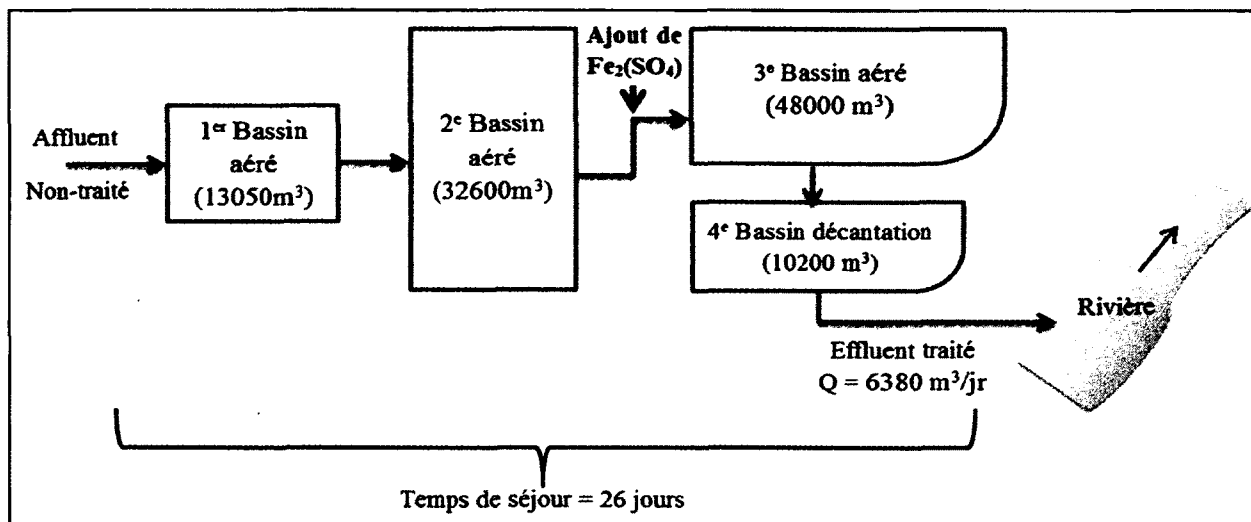


Figure 4.3- Schéma du procédé de traitement de la STEP de la municipalité de Coaticook

## **5 Méthodologie de recherche**

Cette partie du mémoire présente les méthodes et moyens utilisés pour collecter sur le site d'étude les données requises pour le calage et la validation du modèle hydrodynamique, ainsi que les méthodes d'échantillonnage et d'analyse au laboratoire pour déterminer les concentrations *in situ* des substances visées requises pour la modélisation de la qualité d'eau.

### **5.1 Collecte de données pour le calage et la validation du modèle hydrodynamique**

En 2011, pendant les périodes d'été (juillet et août) et d'automne (septembre à novembre) qui correspondent aux périodes d'étiage, 7 sorties de terrain ont été faites afin de collecter les données nécessaires pour caler et valider le modèle hydrodynamique Delft3D-FLOW. Il s'agit essentiellement de la bathymétrie, les débits, les niveaux d'eau et les données granulométriques utilisées pour calculer les paramètres de calage (la rugosité du lit et les coefficients de Manning). La méthodologie utilisée pour collecter ces données est décrite dans les sections suivantes. Notons que le choix de ces périodes de sorties de terrain a été basé sur la facilité qu'elles offrent à marcher dans la rivière suite au débit et au niveau d'eau qui baissent. Toutefois, il est important de signaler que les données mesurées *in situ* étaient assez variées pour assurer la fiabilité des résultats de calage et de validation du modèle.

#### **5.1.1 Maillage**

Le maillage du domaine a été généré à l'aide d'un générateur de maillage Delft3D-RGFGRID, intégré dans le modèle.

#### **5.1.2 Bathymétrie**

La bathymétrie du bief étudié a été reconstituée à partir des points relevés *in situ* à l'aide d'une station totale de type Leica TPS300 et de leur interpolation sur le maillage à l'aide du module Delft3D-QUICKIN, intégré dans le modèle. Environ 500 points ont été relevés sur différentes sections tout le long du bief en 3 sorties menées en juillet 2011. Notons que certaines zones assez profondes du bief (de plus de 2.30 m de profondeur), telles que dans les coudes, ont nécessité l'utilisation d'un bateau.

#### **5.1.3 Conditions initiales et frontières**

Pour ce qui est des conditions initiales et frontières, sachant que l'aval du bief était situé à 800m de l'amont, deux séries de données ont été prises, la première en date du 20 novembre 2011 pour caler le modèle et la deuxième, en date du 12 août 2011 pour valider le modèle. Les données prises à chaque série étaient constituées par le débit à l'entrée et le niveau d'eau à la sortie du



bief, la température et le pH de l'eau dans le bief étudié et pour l'effluent de la STEP. Aussi d'autres conditions hydrodynamiques *in situ* telles que les vitesses moyennes et hauteurs d'eau en différents points du bief ont aussi été mesurées afin d'être comparés aux résultats de calcul du modèle lors du calage et de la validation. Notons que les données mesurées pour la modélisation de la qualité de l'eau sont présentées dans la section 5.2.

### Calcul du débit

Afin de calculer les débits, la section à l'entrée du bief étudié a été subdivisée en de plus petits segments de largeur ( $l_i$ ), ensuite les profondeurs d'eau ( $h_i$ ) et les vitesses moyennes ( $v_i$ ) en chacun des segments ont été mesurées à l'aide d'un courantmètre de modèle 2100 (*Swoffer Instruments inc., Seattle, USA*) tel que présenté à la Figure 5.1. Aussi, les vitesses moyennes et les hauteurs d'eau dans différents points du bief ont été mesurées afin d'être utilisées pour caler et valider du modèle.

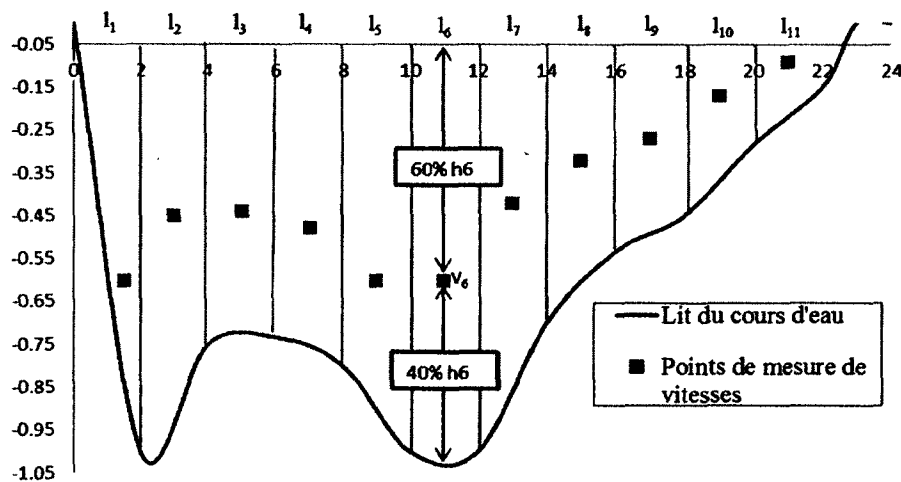


Figure 5.1- Mesure des vitesses et débits à la section entrée du bief étudié

Le débit total à la section  $Q$  est tel que :  $Q = \sum q_i$ , (avec  $q_i = h_i \times l_i \times v_i$ )

$Q$  – Débit total entrant dans la section ( $m^3/s$ ),

$q_i$  – Débit par segment ( $m^3/s$ ),

$h_i$  – Profondeur d'eau du segment (m),

$l_i$  – Largeur de segment (m) et  $v_i$  – vitesses moyenne à chaque segment (m/s)

#### 5.1.4 Rugosité du lit

Le paramètre de rugosité utilisé lors de cette étude est le coefficient de Manning. Afin de déterminer le coefficient de Manning à utiliser lors du calage du modèle, les granulométries des sédiments de la couche de pavage du lit (*armored layer*), pour 6 zones (voir Figure 6.3 (a)), ont été caractérisées à l'aide de la méthode de comptage décrite par Wolman (1954). Les coefficients de Manning, quant à eux, ont été déterminés à partir des paramètres caractéristiques de la granulométrie et de la relation de Manning-Strickler (équation 5.1):

$$n = \frac{\sqrt[6]{k_s}}{8.1\sqrt{g}} \quad (5.1)$$

Où,  $k_s$ - la rugosité effective à la paroi (m) et  $g$ - l'accélération de la pesanteur ( $m/s^2$ ). Notons que la végétation sur les berges n'a pas été prise en considération car elle n'influencerait pas beaucoup l'écoulement.

La rugosité effective à la paroi,  $k_s$ , a été calculée à l'aide des relations suggérées par Bray (1980) pour les lits de graviers (équation 5.2) :

$$k_s = 3.1 d_{90} \quad (5.2)$$

### 5.1.5 Pas de simulation

Le pas de simulation utilisé a été calculé à l'aide de la relation de Courant-Friedrichs-Lewy *number* (CFL), recommandée par le manuel pour utilisateur du modèle Delft3D-FLOW (2011) (équation 5.3):

$$CFL = \frac{\Delta t \sqrt{gH}}{\{\Delta x, \Delta y\}} \quad (5.3)$$

Avec,  $\Delta t$  – pas de simulation (secondes),  $g$  – l'accélération de la pesanteur,  $H$  – la profondeur d'eau totale,  $\{\Delta x, \Delta y\}$  – la valeur minimale de la taille de maille dans les directions latérales et longitudinales,  $CFL$  – nombre de Courant ( $\leq 10$ ).

### 5.1.6 Choix et analyse de sensibilité des paramètres de calage

Pour mieux choisir les paramètres utilisés pour caler le modèle, une analyse de sensibilité, après laquelle les meilleurs cas ont été retenus pour la validation, a été faite de manière suivante :

#### 1<sup>er</sup> cas : Choix du meilleur coefficient de Manning

Pour ce faire, 4 cas ont été évalués en variant la valeur du coefficient de Manning et en utilisant une valeur de viscosité turbulente ambiante constante :

- Viscosité turbulente ambiante horizontale :  $2 \text{ m}^2/\text{s}$
- Rugosités essayées :
  1. coefficient de Manning = 0.02 (par défaut dans le modèle),
  2. coefficient de Manning = 0.03
  3. coefficient de Manning = 0.04 (maximum dans le modèle)
  4. coefficient de Manning calculé par la relation Manning-Strickler

#### 2<sup>e</sup> cas : Choix de la meilleure valeur de la viscosité turbulente ambiante horizontale

Pour ce faire, 5 cas ont été évalués en variant la valeur de la viscosité turbulente ambiante et en maintenant constant le meilleur coefficient de Manning retenu au 1<sup>er</sup> cas (précédent) :

- Rugosité : le meilleur coefficient de Manning retenu au 1<sup>er</sup> cas (précédent)
- Viscosités turbulentes ambiantes horizontales essayées :

1.  $v_h^{back} = 1 \text{ m}^2/\text{s}$
2.  $v_h^{back} = 2 \text{ m}^2/\text{s}$
3.  $v_h^{back} = 3 \text{ m}^2/\text{s}$
4.  $v_h^{back} = 4 \text{ m}^2/\text{s}$
5.  $v_h^{back} = 5 \text{ m}^2/\text{s}$

### 3<sup>e</sup> cas : Variation du temps

Une analyse de sensibilité du temps de simulation a été réalisée en le variant de 30 min, 1 heure, 1h 30 et 2 heures pour voir la durée minimale qu'il faut pour que les résultats de simulation soient stables.

### 5.1.7 Calcul de l'erreur relative moyenne et test de rejet de données aberrantes

Rappelons que pour caler et valider le modèle, les vitesses de l'écoulement et les hauteurs d'eau ont été mesurés *in situ* à différents points du tronçon, et ensuite ont été comparés aux résultats du modèle afin d'en évaluer la fiabilité. Pour ce faire, les erreurs relatives en chaque point et l'erreur relative moyenne ont été calculées à l'aide de l'équation 5.4 :

$$E = \frac{100}{n} \sum \left| \frac{X_{mod} - X_{mes}}{X_{mes}} \right| \quad (5.4)$$

Où,  $X_{mod}$  – valeur résultant de la simulation et  $X_{mes}$  – valeur mesurée.

Cette équation a été utilisée auparavant par Lacey et Millar (2004) pour valider le modèle River2D et par Roshanfekr *et al.* (2008) et Kashefipour *et al.* (2012) pour le modèle FASTER. Aussi un test de rejet de Barnett et Lewis (1994) recommandé par l'EPA, avec un intervalle de confiance  $\alpha = 0.05$ , a été réalisé sur les résultats obtenus afin de déterminer les résultats aberrants qui risqueraient de fausser les résultats finaux ainsi que leur interprétation.

## 5.2 Collecte de données pour caler et valider le modèle de qualité

Afin de collecter les données nécessaires pour la modélisation de la qualité de l'eau avec le modèle Delft3D-WAQ, 3 sorties de terrain ont été faites en date de novembre 2011, août et octobre 2012. Ces données sont les concentrations des substances à simuler en différents points du bief étudié et les paramètres caractéristiques des processus biologiques, physiques et chimiques en jeu. Les données se rapportant à la partition ont été calculées à l'aide des processus inclus dans le modèle et présentés à la section 3.2.1 de ce document. La méthodologie utilisée pour collecter ces données est subdivisée en deux parties essentielles, l'échantillonnage et les analyses au laboratoire, qui sont décrites dans les sections qui suivent.

### 5.2.1 Échantillonnage

Afin d'analyser les concentrations des éléments étudiés requises pour valider le modèle de qualité, des échantillons d'eau et de sédiments ont été pris en différents points du bief étudié de la manière décrite dans les sections suivantes.

#### Assurance Qualité– Contrôle qualité (AQ/ CQ)

Afin de contrôler et de s'assurer de la qualité des résultats, certaines précautions concernant le choix du matériel utilisé, les agents de conservation, l'entreposage et la conservation des échantillons ont été prises en considération pendant et avant l'échantillonnage. Lors de la prise d'échantillons destinés à l'analyse du BPA et des pharmaceutiques, des contenants en verre ambré de 1000 ml, lavés trois fois à l'acétone afin d'enlever toute trace probable de BPA avant l'échantillonnage, ont été utilisés (*APHA et al., 1992*). Aucun agent de conservation n'a été ajouté. Les échantillons étaient conservés au froid dans une glacière le long du trajet puis directement extraits au laboratoire avant d'être conservés dans le réfrigérateur (à une température de 4°C) jusqu'au moment de leur analyse. Pour les échantillons destinés à l'analyse des métaux traces, des contenants en plastique de 100 ml ont été utilisés et 1 ml d'acide chlorhydrique a été ajouté à chaque bouteille comme agent de conservation. Ces échantillons étaient conservés au froid dans la glacière le long du trajet puis dans le réfrigérateur (à une température de 4°C) une fois arrivé au laboratoire en attendant le moment de leur digestion et de leur analyse (*APHA et al., 1992*). Les méthodes d'analyse utilisées sont expliquées dans les sections suivantes.

#### Plan d'échantillonnage

Une dizaine d'échantillons de l'effluent a été prise directement dans l'exutoire de la STEP avant d'entrer dans la rivière. Aussi, des échantillons de l'affluent ont été pris dans la conduite d'amené de la station (avant de subir un quelconque traitement) et dans les différents bassins constituant le système d'épuration de la station. Le bief étudié a été subdivisé en 4 parties dont :

- une partie, entre 100 et 200 m en amont de l'exutoire, afin de déterminer les concentrations en amont de l'effluent de la station de traitement d'eaux usées,
- une autre, dans un rayon de 100 m autour de l'exutoire, correspondant à la zone de mélange de l'effluent de la STEP et de l'eau du cours d'eau,
- deux autres, l'une entre 200-400 m et l'autre entre 400-600 m en aval de l'exutoire, afin de déterminer les concentrations après le mélange de l'eau de la STEP et du cours d'eau.

Les échantillons étaient pris de manière aléatoire dans chacune des parties ci-haut citées afin réduire le biais induit par le jugement. À chaque campagne d'échantillonnage, des blancs de terrain étaient préparés afin de vérifier les contaminations probables le long du trajet et lors de la conduite de l'échantillonnage. Notons que l'échantillonnage a été réalisé à chaque fois de l'aval vers l'amont ou dans le sens du plus dilué vers le plus concentré afin d'éviter de contaminer les

échantillons soit par remise en suspension de sédiments ou par auto-contamination (voir Figure 5.2). L'outil d'échantillonnage utilisé était un godet en téflon.

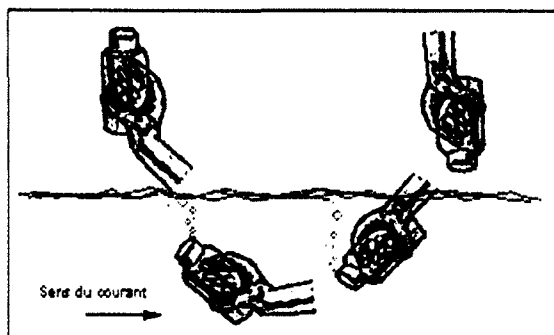


Figure 5.2- Sens de prise d'échantillonnage dans un cours d'eau (Source : MDDEFP, 2002)

### 5.2.2 Analyse du BPA au laboratoire

Tout matériel utilisé était en verre ou en téflon. Afin d'enlever toute trace probable de BPA, tout le matériel était lavé 2 à 3 fois à l'acétone HPLC grade (*Fisher Scientific*, New Jersey, USA). Des blancs de lavage, d'extraction et des blancs d'analyse étaient préparés à chaque fois, afin de retracer toute contamination issue des manipulations. Chaque échantillon était extrait en triplicatas, afin de vérifier la réplicabilité et la fiabilité des résultats d'analyse.

#### Extraction du BPA dans l'eau de surface

L'extraction du BPA des échantillons d'eau de surface a été faite à l'aide de la méthode SPE (*Solid Phase Extraction*) qui consiste à extraire le BPA par adsorption sur une phase solide contenue dans des cartouches d'extraction et désorption à l'aide d'un solvant organique et d'un collecteur sous vide. Les solvants utilisés lors de l'extraction SPE étaient l'acétonitrile (ACN) de type *pesticide grade* (*Fisher Scientific*, New Jersey, USA), l'eau de type optima LC/MS (*Fisher Scientific*, New Jersey, USA) et le standard interne BPA-D16 (*Cambridge Isotope Laboratories inc.*, USA). Le matériel utilisé est constitué essentiellement de Cartouches d'extraction en téflon de 1ml de type Oasis HLB (*Waters*, Ireland), de fioles HPLC en PTFE/silicone (*Waters*, USA) pour récupérer le BPA extrait des échantillons et d'un collecteur sous vide (*Agilent Technologies*, USA) pour l'extraction du BPA dans l'eau de surface (voir Figure 5.3).

Les principales étapes de la méthode SPE consistent à conditionner les cartouches, les charger des échantillons, les laver et éluer le BPA retenu. Dans ce cas-ci, le conditionnement a été fait avec 2ml de solution de 90% ACN - 10% d'eau, suivie de 1ml d'ACN et 1ml d'eau qui étaient passés sur chaque cartouche. Puis, 20 ml d'échantillon d'eau de surface étaient passés sur les cartouches pour l'extraction sur la phase solide à l'aide du collecteur sous vide sous une pression de 10psi. Ensuite 1ml d'une solution de 30% d'ACN - 70% d'eau, suivie de 1ml d'eau a été passé sur chaque cartouche, afin d'enlever les impuretés retenues sans toutefois enlever le BPA. Après le lavage, le BPA adsorbé sur la cartouche a été élué en faisant passer 2ml de solution de

90% ACN - 10% d'eau sur chaque cartouche, puis le tout était récupéré dans les fioles HPLC. Et ensuite 100 µl de solution dopante constituée par 2 µg de BPA-D16 dissout dans 1ml de 90% ACN - 10% d'eau a été ajouté à chaque fiole HPLC, avant de les analyser.

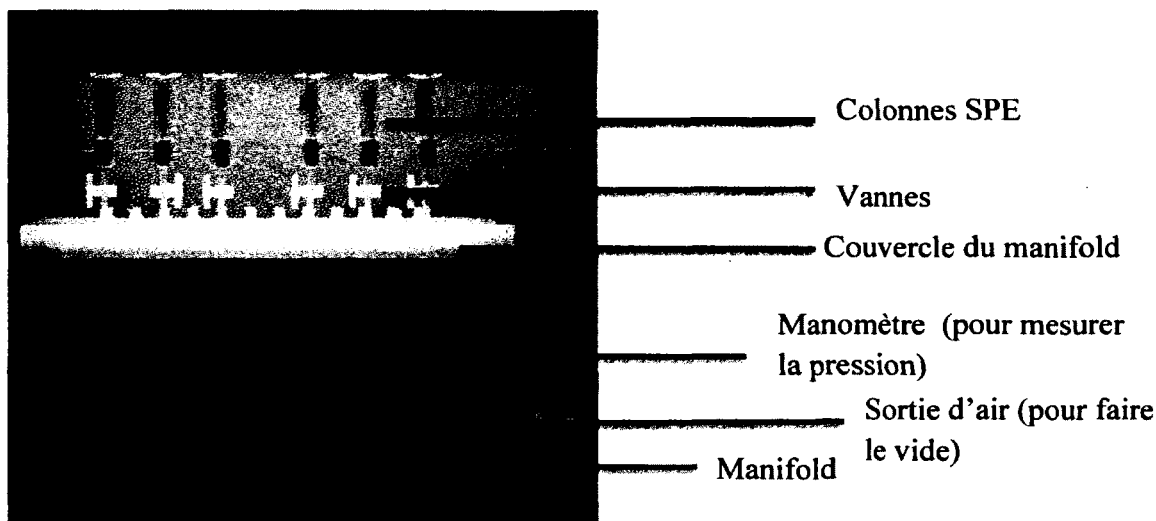


Figure 5.3- Dispositif utilisé pour l'extraction SPE

#### Extraction du BPA des sédiments

L'extraction du BPA des sédiments a été faite à l'aide des méthodes Soxhlet et liquide/solide suite à la disponibilité du matériel requis par ces méthodes et à la flexibilité des manipulations. Notons qu'il est important de calculer la densité sèche des échantillons afin de ramener les concentrations en termes de g de BPA/g sec de sédiment. Comparativement à la méthode d'extraction liquide/solide où les manipulations peuvent durer 2 heures, la méthode Soxhlet est très longue, elle dure 24 heures (Holler *et al.*, 2005; Peng *et al.* 2006; Grund *et al.*, 2011). Mais elle a l'avantage de faire appel à un nombre réduit de manipulations, ce qui diminue les erreurs de manipulations et les contaminations qui peuvent en découler. En utilisant ces deux méthodes, l'ampleur de cet aspect peut être mise à l'évidence.

#### Extraction Soxhlet

La méthode d'extraction Soxhlet utilisée a été développée à partir de la méthode 3540C de l'EPA et des méthodes trouvées dans la littérature (Holler *et al.*, 2005; Peng *et al.*, 2006 et Grund *et al.*, 2011). Les solvants et standards internes utilisés pour l'extraction sont l'acétone de type HPLC grade (Fisher Scientific, New Jersey, USA), l'hexane de type OmniSolv (EM Science, USA) et le standard BPA-D16 (Cambridge Isotope Laboratories inc., USA). Le matériel utilisé était constitué essentiellement de cartouches cellulose (30x80 mm, diamètre x longueur, Whatman), de fibre de verre, d'une plaque chauffante (VWR international, West Chester, PA, USA), d'un évaporateur rotatif (BÜCHI, Laboratoriums-technik AC, Switzerland), de fioles en HPLC en PTFE/silicone (Waters, USA). Le montage Soxhlet utilisé est présenté à la Figure 5.4.

Les principales étapes de l'extraction Soxhlet consistent à mettre dans chaque ballon 200 ml de solution acétone/hexane (v/v) et 20 grammes de chaque échantillon de sédiment dans les cartouches cellulositiques, puis d'ajouter des fibres de verre dans chaque cartouche afin d'éviter les éclaboussures, ensuite d'allumer la plaque chauffante et de laisser extraire pendant 24 heures à raison de 6 cycles à l'heure. Après, récupérer et vaporiser les solutions à l'aide de l'évaporateur rotatif, éluer les concentras de BPA des ballons avec 2ml de solution de 90% ACN - 10% eau, les récupérer dans les fioles HPLC et doper chacun d'eux avec 100 µl de solution dopante constituée par 2µg de BPA-D16 dissout dans 1ml de 90% ACN - 10% eau, avant de les analyser.

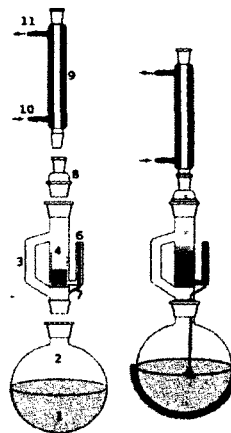
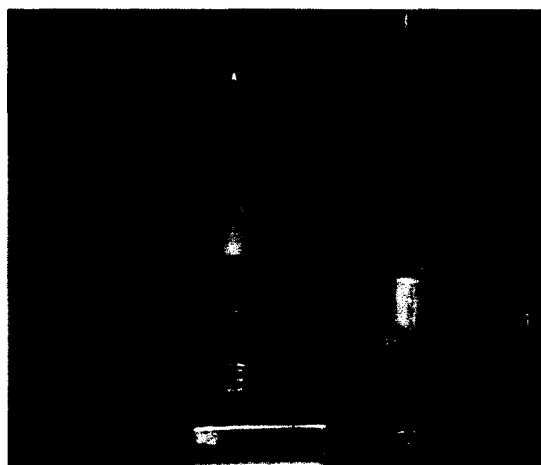


Figure 5.4- Dispositif utilisé pour l'extraction Soxhlet

Avec, 1: Agitateur magnétique, 2: Ballon en verre pour extraction, 3: Piste de distillation, 4: Cartouche cellulositique, 5: Solide/sédiments à extraire, 6 & 7: Entrée et sortie du syphon, 8: Accessoire-adaptateur (facultatif), 9: Condensateur, 10: Entrée d'eau pour le refroidissement du système, 11: Sortie d'eau pour le refroidissement du système.

### Extraction liquide/solide

La méthode d'extraction liquide/solide utilisée a été développée sur la base des études de Pastor *et al.* (1997) et Peng *et al.* (2006). Les solvants, produits et standards internes utilisés sont le dichlorométhane (DCM) de type AnalR (BDH *inc.*, Toronto, Canada), le sulfate de sodium anhydre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisher Scientific, New Jersey, USA), l'acétonitrile (ACN) de type *pesticide grade* (Fisher Scientific, New Jersey, USA), l'eau de type optima LC/MS (Fisher Scientific, New Jersey, USA) et le standard BPA-D16 (Cambridge Isotope Laboratories *inc.*, USA). Le matériel utilisé était constitué essentiellement de tubes à centrifuger en téflon, d'une centrifugeuse, d'un agitateur électrique, d'ermeneyer, d'entonnoir en verre, de papier filtre en fibre de verre (934-AH, Whatman) et de fioles HPLC en verre. Les principales étapes de l'extraction liquide/solide consistaient à mettre 20 g d'échantillons de sédiments dans chaque tube à centrifuger, d'y ajouter 12ml de DCM, d'agiter le tout pendant 15 minutes à l'aide de l'agitateur électromécanique puis de centrifuger pendant 5 min à 3000 tours par minute. Ensuite de filtrer la phase organique sur

papier filtre et sulfate de sodium anhydre pour absorber l'eau et filtrer les impuretés et de répéter la procédure une deuxième fois. Après, d'évaporer le filtrat à l'évaporateur rotatif, d'éluer le concentrat de BPA à l'aide de la solution de 90% ACN - 10 % eau et le récupérer dans les fioles HPLC. Et enfin, doper chaque fiole avec 100 µl de solution dopante constituée par 2 µg de BPA-D16 dissout dans 1 ml de 90% ACN - 10% eau, avant l'analyse.

### Analyse du BPA

Après extraction, les concentrations de BPA dans les différents échantillons extraits étaient analysés à l'aide d'un UPLC/MS-MS, soit un *Ultra Performance Liquid Chromatography* (UPLC) de type *Acquity* couplé à un spectromètre de masse en tandem (MS-MS) de type *Xevo TQ* (Waters limitée, Mississauga, Canada) (Voir Figure 5.5). Pour la chromatographie liquide, deux phases mobiles ont été utilisées : les phases mobiles A et B. La phase A est constituée d'eau de type optima LC/MS (Fisher Scientific, New Jersey, USA) et de 0,01% NH<sub>4</sub>OH (Sigma-Aldrich), et la phase mobile B est constituée d'acétonitrile de type *pesticide grade* (Fisher Scientific, New Jersey, USA). La colonne chromatographique utilisée est de type *Acquity UPLC BEH Shield RP18* et de dimensions 1.7µm ; 2.1 mm \* 50 mm. Tandis que pour la spectrométrie de masse tandem, l'ionisation est faite par électro-nébulisation négative (*electrospray, ESI-*), la détection d'ions est faite en mode MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) et le temps d'analyse est de 10 min. Les paramètres d'analyses utilisés à l'UPLC/MS-MS sont présentés au Tableau 5.1.

Tableau 5.1- Les paramètres d'analyse utilisés pour quantifier le BPA

Molécules	Parent > Fille (m/z)	Tension cône (Volt)	Énergie de collision (Volt)	Temps de rétention (S)
BPA	227.13 > 212.12	35	18	0.02
BPA-D <sub>16</sub>	241.26 > 223.35	35	19	0.02

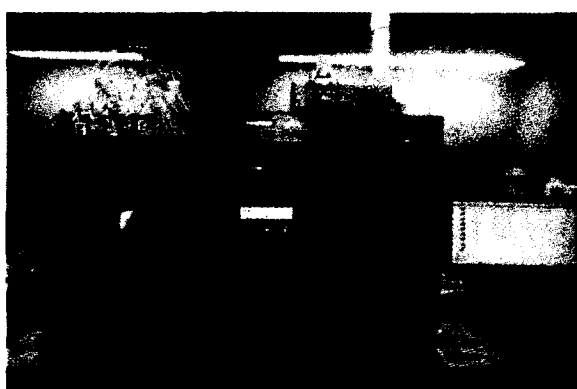


Figure 5.5- Équipement d'analyse UPLC/MS-MS



### 5.2.3 Analyse des molécules pharmaceutiques au laboratoire

Notons que l'extraction des molécules pharmaceutiques s'est limitée au niveau des échantillons d'eau de surface et d'eaux usées.

#### Extraction des molécules pharmaceutiques

L'extraction des molécules pharmaceutiques d'intérêt a été réalisée à l'aide d'une méthode d'extraction liquide-liquide, développée par un étudiant, Haroune Lounès, du laboratoire de chimie de l'environnement de la faculté des sciences de l'UdeS dans le cadre de sa première phase de doctorat (sessions d'automne 2012 et d'hiver 2013). Dans le cadre du programme d'AQ/CQ, tout le matériel utilisé a été lavé à l'acétone, au méthanol et à l'eau distillée afin d'enlever toute trace existante des molécules d'intérêt. Des blancs de lavage, d'extraction et des blancs d'analyse étaient préparés à chaque fois, afin de retracer toute contamination issue des manipulations. Chaque échantillon était extrait en triplicatas, afin de vérifier la répliquabilité et la fiabilité des résultats d'analyse.

Les solvants, produits et standards internes utilisés sont l'acide chlorhydrique, HCl, 1N (*VWR international*, West Chester, PA, USA), l'acétate d'éthyle de type *pesticide grade* (*Fisher Scientific*, New Jersey, USA), le méthanol (Me OH) de type *pesticide grade* (*Fisher Scientific*, New Jersey, USA) et les cristaux de chlorure de sodium, NaCl (*VWR international*, West Chester, PA, USA). Le matériel utilisé était constitué essentiellement d'ampoules à décanter, d'un pH-mètre, d'un évaporateur rotatif, d'un agitateur électromécanique, d'un nettoyeur à ultrason et de fioles HPLC en verre. Les principales étapes d'extraction consistaient tout d'abord à ajuster le pH des échantillons à 2 à l'aide du HCl-1N. Puis de mettre 200ml d'échantillon dans l'ampoule à décanter, d'y ajouter à peu près 10 gr de sel inorganique NaCl pour saturer de la phase solide et 50 ml d'acétate d'éthyle et d'agiter jusqu'à ce qu'il y ait séparation de phase. Ensuite de récupérer la phase organique dans un ballon jauge et répéter la procédure une seconde fois. Et ensuite, d'évaporer la phase organique à l'évaporateur rotatif, d'y ajouter 2ml de solution éluante constituée d'eau distillée et de Me OH (v/v), d'agiter le tout à l'agitateur électromécanique puis passer au bain ultrason pendant environ 5min et répéter l'agitation et le bain ultrason une seconde fois. Après, de filtrer la solution éluee et la récupérer dans les fioles HPLC pour les analyses.

#### Analyse des pharmaceutiques

Les concentrations des molécules pharmaceutiques d'intérêt ont été analysées à l'aide d'un UPLC-MS/MS (voir Figure 5.5). Pour la chromatographie liquide, deux phases mobiles ont été utilisées : les phases mobiles A et B. La phase A était constituée d'eau de type optima LC/MS et de 0,02% d'acide formique et la phase mobile B était constituée de 0,02% d'acide formique et de méthanol-acétonitrile de type LC/MS *grade* (72-25, v/v). La colonne chromatographique utilisée est de type *Acquity UPLC HSS-T3 BEH* (Waters Corporation, Milford, MA) et de dimensions

100 mm x 2.1 mm, 1.8  $\mu$ m. Tandis que pour la spectrométrie de masse tandem, l'ionisation a été faite par électro-nébulisation positive (*electrospray*, *ESI+*), la détection d'ions en mode MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) et le temps d'analyse par molécule de 12 min. Les paramètres d'analyses utilisés à l'UPLC/MS-MS sont présentés au Tableau 5.2.

Tableau 5.2- Les paramètres d'analyse utilisés pour quantifier les molécules pharmaceutiques

Molécules Pharmaceutiques	Parent > Fille (m/z)	Tension cône (Volt)	Énergie collision (Volt)	Parent > Fille (m/z)	Tension cône (Volt)	Énergie collision (Volt)
Acétaminophène	151.9 > 109.93	25	20	151.9 > 92.74	25	15
Caféine	194.98 > 137.98	35	25	194.98 > 109.95	35	20
Ibuprofène	207.1 > 161.1	15	10	207.1 > 119.03	15	20
Naproxène	231.1 > 185.1	20	45	231.1 > 115	20	10
Carbamazépine	237.13 > 194.1	25	35	237.13 > 179.05	25	30
Acide méfénamique	242.1 > 224.1	20	40	242.1 > 180.1	20	15
Kétoprofène	255.1 > 105	25	25	255.1 > 177.1	25	20
Ifosfamide	260.9 > 91.88	30	25	260.9 > 153.85	30	20
Cyclophosphamide	260.9 > 139.85	35	20	260.9 > 105.92	35	20
Aténolol	267.2 > 145	30	25	267.30 > 190.50	30	20
Diazépam	285 > 257.6	40	30	285.20 > 257.60	40	20
Trimétroprime	291.2 > 230.2	40	25	291.2 > 261.1	40	25
Ciprofloxacine	260.9 > 139.85	15	30	332.2 > 314.2	15	25
Indométacine	358.2 > 139	25	45	358.2 > 174.2	25	20
Fénofibrate	361.2 > 233.1	30	15	361.2 > 273.1	30	15
Ofloxacine	362.2 > 318.3	35	25	362.2 > 261.2	35	20
Bézafibrate	362.2 > 138.9	25	25	362.2 > 316.2	25	15
Iopromide	791.55 > 572.68	35	30	791.55 > 558.64	35	20
Diclofénac	294.50 > 178.00	20	30	294.50 > 250.50	20	10

#### **5.2.4 Analyse des métaux traces au laboratoire**

Les concentrations des métaux traces ont été analysées dans les échantillons prélevés de l'eau de surface et des sédiments du lit. Le matériel utilisé pour réaliser les différentes manipulations tel que les pipettes, fioles, ballon jaugé, tare, etc., était en plastique ou en téflon. Chaque bouteille à digestion et matériel utilisé était lavé trois fois à l'aide d'une solution de 10% d'acide nitrique (BDH *Aristar Plus*, Toronto, Canada) dans de l'eau déionisée, avant la digestion. Des blancs de rinçage et d'équipement ont été préparés pour s'assurer de la décontamination des équipements et de vérifier s'il y a une éventuelle contamination des échantillons lors des manipulations au laboratoire. Chaque échantillon était extrait trois fois de la même façon, pour s'assurer de la réplicabilité de la méthode et la fiabilité des résultats (Environnement Canada, 2002). Avant leur analyse, les échantillons étaient digérés pour réduire les interférences que peut causer la matière organique et pour transformer les métaux associés en une forme (libre habituellement) qui peut être facilement analysée. La méthode de digestion utilisée par le digesteur utilisé est la 3015X de l'EPA : elle consiste à chauffer l'échantillon pendant 10 minutes sous une pression de 160 psi dans un premier temps, puis à 170 psi pendant 10 minutes. Pour les échantillons de sédiment, le degré d'humidité a été calculé afin de déterminer la quantité de masse sèche exacte par échantillon qui a été mise dans les bouteilles pour la digestion.

##### **Digestion des métaux traces de l'eau de surface**

Avant la digestion, 10 ml d'échantillons d'eau déionisée et 5 ml de  $\text{HNO}_3$  (BDH *Aristar Plus*, Toronto, Canada) étaient pipetés et ajoutés à une bouteille à digestion. Ensuite les bouteilles à digestion étaient placées dans leur support, puis mises au micro-onde pour digérer les échantillons. Après digestion, les échantillons étaient récupérés dans des fioles jaugées de 100 ml qui à leur tour, étaient remplies jusqu'au trait de jauge avec de l'acide nitrique dilué à 10% dans de l'eau déionisée.

##### **Digestion des métaux traces des sédiments**

Avant la digestion, 10 g d'échantillon de sédiment humide et 5 ml de  $\text{HNO}_3$  (BDH *Aristar Plus*, Toronto, Canada) étaient ajoutés à une bouteille à digestion. Ensuite les bouteilles à digestion étaient placées dans leur support, puis mises au micro-onde pour être digérées. Après digestion, les échantillons étaient filtrés sous vide et les filtrats étaient récupérés dans des fioles jaugées de 100 mL qui étaient ensuite remplies jusqu'au trait de jauge avec de l'acide nitrique 10%. A chaque digestion, un blanc de digestion constitué par 10 ml d'eau déionisée et 5 ml de  $\text{HNO}_3$  (BDH *Aristar Plus*, Toronto, Canada) était également préparé.

##### **Analyse des métaux traces**

En vue d'atteindre les objectifs de qualité de données et de qualité de mesure, les échantillons ont été analysés par un ICP-MS (*Induced coupled plasma-Mass Spectrometry*) de type ELAN DRC II (*Perkin Elmer SCIEX, USA*). Il a l'avantage d'être rapide pour les analyses des métaux, de

pouvoir analyser plusieurs métaux en même temps, et possède une limite de détection qui s'étend de ppm jusqu'aux ppt, ce qui répond aux objectifs de qualité de données et de qualité de mesure surtout que le site d'étude est un milieu dilué. Dans le cadre de cette étude, le mode de détection utilisé est le mode *Dual* afin de pouvoir analyser des concentrations intermédiaires (ppb).

## 6 Résultats et discussion

### 6.1 Résultats d'analyse au laboratoire et interprétation

Cette section présente et interprète les résultats d'analyse du BPA, des molécules pharmaceutiques et des métaux traces dans les échantillons de l'eau de surface et de sédiments prélevés dans le bief étudié de la rivière. Aussi les échantillons de l'affluent et de l'effluent, ainsi que ceux pris dans les différents bassins de la STEP de la ville de Coaticook, ont été analysés.

#### 6.1.1 BPA

Les résultats d'analyse de BPA pour les échantillons d'eau de surface et de sédiments sont présentés au Tableau 6.1. Les limites de détection (LDD) et de quantification (LDQ) de la méthode d'analyse sont respectivement 2.2 ppb et 3.5 ppb. Les concentrations de BPA dans les échantillons analysés n'ont pas pu être définies car elles étaient inférieures à la LDQ.

Même si les résultats obtenus sont inférieurs à la LDQ, on ne peut pas conclure en disant qu'il n'y a pas de BPA sur le site d'étude surtout que la LDQ est parfois supérieure aux concentrations dans les eaux de surface, les sédiments et les STEP retrouvées dans la littérature. Ces concentrations varient de 0.1 ppb à 5.62 ppb dans les eaux usées municipales (Kolpin *et al.*, 2000 ; Tsai *et al.* 2006 ), < 1 ppb pour la plupart des eaux de surface (Kolpin *et al.*, 2000 ; Tsai *et al.* 2006 ; Shala *et al.*, 2010) et de 9.5 ng/g à 10500 ng/g dans les sédiments (Tsai *et al.* 2006 ; Robinson *et al.*, 2009). Aussi pour la plupart des échantillons analysés, on détectait de petits pics un peu plus élevés que les blancs d'analyses, pouvant ainsi indiquer la présence de BPA mais sans pour autant le quantifier. C'est le cas du pic de l'échantillon (sedim 2-3-1), indiqué à la Figure 6.1. Ainsi, il serait plutôt important de penser à raffiner la méthode d'analyse soit en prétraitant les échantillons par lyophilisation ou par dérivatisation, ou soit en essayant de baisser la LDQ de la méthode d'analyse qui est assez élevée comparativement aux concentrations trouvées dans la littérature.

Tableau 6.1- Résultats préliminaires d'analyse du BPA dans l'eau de surface et les sédiments

Date d'échantillonnage	ID échantillons	Points d'échantillonnage	Concentration de BPA (ppb)
15 août 2012	Eff-wwtp	Effluent de la STEP	< LDQ
09 octobre 2012	Sedim-1	Sédiments au droit de l'exutoire	< LDQ
09 octobre 2012	Sedim-2	Sédiments en amont de l'exutoire	< LDQ
09 octobre 2012	Blanc-sedim.	Blanc d'extraction	< LDQ

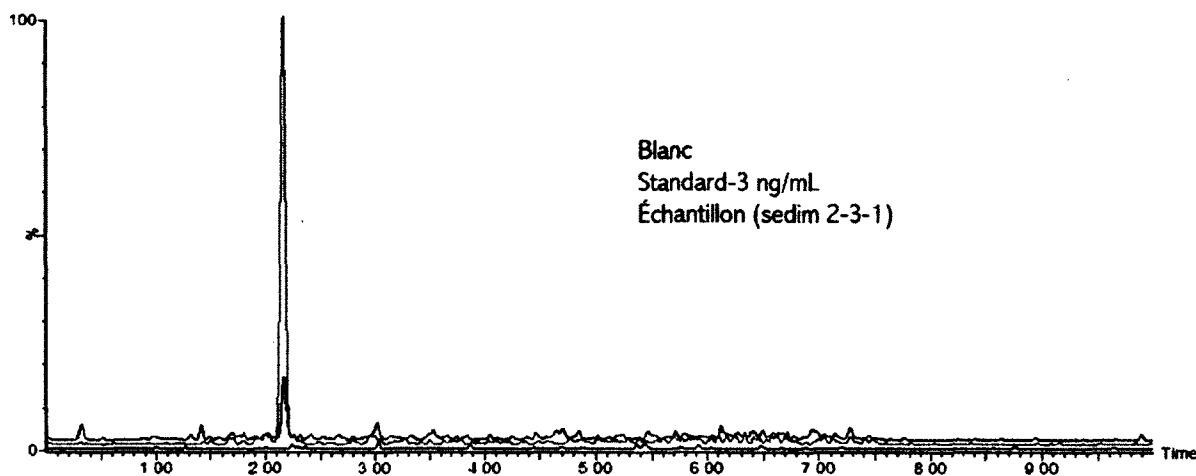


Figure 6.1- Illustration des pics des signaux de BPA obtenus lors des analyses

### 6.1.2 Molécules pharmaceutiques

Afin de faire une première reconnaissance du site, une analyse préliminaire des échantillons d'eau de la STEP de Coaticook et de l'exutoire ont été prélevés en août 2012. Parmi tous les éléments analysés, seul l'ibuprofène a été trouvé avec une concentration de l'ordre 10 ng/l dans l'effluent. Les concentrations des autres éléments analysés étaient inférieures à la LDQ, qui était de 10 ng/l (voir Tableau 6.2). Les concentrations d'ibuprofène ainsi que la plupart des molécules analysées sont dans le même ordre de grandeur que celles obtenues par Gross *et al.* (2004) dans les effluents des STEP déversant dans Santa Ana River. Dans l'étude de Gross *et al.* (2004), la dégradation partielle de l'ibuprofène était attribuée au temps de séjour dans la station qui était de 2 à 4 jours ce qui est 10 fois moins que le temps de séjour de la STEP de la ville de Coaticook.

Même si les résultats d'analyses des pharmaceutiques d'intérêt obtenus sont pour la plupart inférieurs à la LDQ, ils ne permettent pas de se prononcer sur l'absence de ces molécules sur le site d'étude. Les études de Vieno *et al.* (2005) et Daneshvar *et al.* (2010) ont fait remarquer que les concentrations des pharmaceutiques dans les effluents des STEP et des eaux réceptrices de ces effluents pouvaient diminuer de 3 à 5 fois pendant la saison d'été comparativement à la saison d'hivers et lors de la fonte des neiges. D'où la période d'échantillonnage pourrait être l'une des raisons pour lesquelles nous avons obtenus de faibles concentrations. Suite aux résultats de l'analyse préliminaire, la présente piste a été abandonnée dans le cadre de cette étude car il s'est avéré peu pertinent de faire une analyse exhaustive des composés pharmaceutiques et une modélisation de leur transport *in situ*.

Tableau 6.2- Résultats préliminaires d'analyse des pharmaceutiques

Éléments analysés	Concentrations (ppt)	LDQ (10 ppt)
Blancs	<LDQ	10 ppt
Acétaminophène	<LDQ	10 ppt
Caféine	<LDQ	10 ppt
Ibuprofène	10 ppt	10 ppt
Naproxène	<LDQ	10 ppt
Carbamazépine	<LDQ	10 ppt
Acide menfénamique	<LDQ	10 ppt
Kétoprofène	<LDQ	10 ppt
Ifosfamide	<LDQ	10 ppt
Cyclophosphamide	<LDQ	10 ppt
Aténolol	<LDQ	10 ppt
Diazépam	<LDQ	10 ppt
Triméthoprim	<LDQ	10 ppt
Cyprofloxacin	<LDQ	10 ppt
Indométacine	<LDQ	10 ppt
Fénofibrate	<LDQ	10 ppt
Bézafibrate	<LDQ	10 ppt
Ofloxacin	<LDQ	10 ppt
Iopromide	<LDQ	10 ppt
Diclofénac	<LDQ	10 ppt

### 6.1.3 Métaux traces

Une analyse exhaustive des métaux traces cuivre (Cu), plomb (Pb), manganèse (Mn), molybdène (Mo), vanadium (V) et fer (Fe), choisie à partir d'une analyse préliminaire, a été réalisée afin de déterminer leurs concentrations dans les échantillons d'eau et de sédiments prélevés *in situ*. Les points d'échantillonnage, leurs coordonnées géographiques ainsi que les concentrations de métaux traces analysés en chacun de ces points sont présentés aux annexes E et F. Les limites de quantification (LDQ), les moyennes et écart-types des résultats d'analyse ainsi que les critères de qualité de l'eau de surface du MDDEFP du Québec et les concentrations pré-industrielles des sédiments établis par Environnement Canada et MDDEFP (2007) sont récapitulés dans les Tableau 6.3 et Tableau 6.4.

Dans l'eau de surface, les concentrations du Pb et du Mo se sont avérées inférieures à leurs LDQ (LDQ du Pb = 2.01 et LDQ du Mo = 3.02). Pour ce qui est des concentrations de Cu dans l'eau de surface, il a été observé beaucoup de contamination dans les blancs de terrain et de digestion (de l'ordre de 12.6 ppb), ce qui rend ces résultats non fiables (voir annexe E). Dans les sédiments, seules les concentrations du Fe et du Mn ont pu être déterminées, les concentrations des autres métaux d'intérêt étaient inférieures à la LDQ. Les concentrations de Mn, Fe et V obtenues dans l'effluent de la STEP, dans l'eau de surface du bief étudié et dans les sédiments concordent bien avec celles trouvées par d'autres études (Shiller *et al.*, 1987; Cossa *et al.*, 1990; Cossa *et al.*,

1998; Gobeil *et al.*, 2005). Pour le cas du Pb et du Mo, les résultats obtenus peuvent être dus au fait que la LDQ est parfois supérieure aux concentrations trouvées dans d'autres études. Dans l'étude de Gobeil *et al.* (2005), portant sur la contribution des effluents municipaux au flux de métaux dans la Rivière Saint Laurent, l'ordre de grandeur des concentrations de Pb ( $64.4 \pm 28.8$  ppt) et de Mo ( $842 \pm 441$  ppt) est inférieur à leur LDQ dans l'étude actuelle. Comparativement aux critères de qualité établis par Environnement Canada et le MDDEFP du Québec, les concentrations dans l'eau de surface ne seraient pas problématiques mais que celles du Mn dans les sédiments sont à peu près deux fois plus élevées que les concentrations pré-industrielles des sédiments, ce qui nécessiterait un suivi (voir Tableau 6.3 et Tableau 6.4). Notons aussi que les ambiguïtés et les limitations qui résident dans les techniques utilisées pour déterminer les critères de qualité de l'eau de surface et des sédiments pour la prévention des risques des organismes vivants n'épargne pas les concentrations qui paraissent sécuritaires (Janssen *et al.*, 2003). Les concentrations dans l'effluent de la STEP et dans les sédiments proche de l'exutoire pourraient constituer l'une des sources potentielles de contamination vus qu'ils sont supérieures à ceux du bief et que les concentrations en amont sont légèrement plus grandes que celles en aval (voir aussi graphiques aux annexes E et F).

Tableau 6.3- Concentrations de métaux traces analysés dans l'eau de surface

	LDQ	Coefficients de corrélation des courbes d'étalonnage	Concentration dans l'effluent de la STEP	Concentration dans l'eau de surface	Critères de qualité de l'eau de surface (MDDEFP)
Cu	0.84 ppb	0.9995	21.1 ppb	$10.5 \pm 7.8$ ppb	1000 ppb
Mn	2.71 ppb	0.999	12.9 ppb	$3.3 \pm 0.6$ ppb	50 ppb
Pb	2.01 ppb	0.999	<LDQ	<LDQ	10 ppb
Mo	3.02 ppb	1	<LDQ	<LDQ	40 ppb
V	0.06 ppb	0.999	0.15 ppb	$0.06 \pm 0.04$ ppb	220 ppb
Fe	0.81 ppb	0.9876	1303 ppb	$381 \pm 65$ ppb	300 ppb

Tableau 6.4- Concentrations de métaux traces analysés dans les sédiments

	Concentration dans les sédiments à la sortie de l'exutoire de la STEP	Concentration dans les sédiments	Critère de qualité des sédiments (Environnement Canada et MDDEFP, 2007)
Mn	7667.4 mg/kg	$2261 \pm 967$ mg/kg	550 mg/kg
Fe	23441.6 mg/kg	$15664 \pm 6040$ mg/kg	30000 mg/kg

#### 6.1.4 Contaminant simulé

Parmi les différents contaminants visés par l'étude présente, les résultats d'analyse du BPA et des pharmaceutiques se sont avérés peu concluants et par conséquent moins pertinents pour procéder à la modélisation de leur transport. Par contre, certains métaux traces ont pu être retenus pour une éventuelle modélisation de qualité, à savoir le Mn, V et Fe dans l'eau de surface, ainsi que le Fe



et Mn dans les sédiments. Seules les concentrations du Fer et du Mn ont été respectivement supérieures aux critères de qualité de l'eau de surface et des sédiments établis par Environnement Canada et du MDDEFP (2007). Le Mn étaient à peu près deux fois plus élevées que les concentrations retrouvées naturellement dans les sédiments. Les autres métaux traces visés étaient en dessous des critères de qualité. Même si le Fe était plus élevé que les critères de qualité du MDDEFP pour de surface, il a été préféré de simuler la même substance dans l'eau de surface et dans les sédiments afin d'étudier son transport dans les deux phases. C'est ainsi qu'il a été choisi de simuler le transport du Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments.

Le Mn fait partie des métaux essentiels à l'organisme mais une fois en grande quantité, il devient problématique (Luoma *et al.*, 2008; Boyes, 2010). Certaines études ont montré qu'une exposition au Mn ou son ingestion excessive peut engendrer des douleurs chroniques dans le bas du dos et des maladies neurodégénératives. (Park *et al.*, 2005; Vuuren *et al.*, 2007). D'autres ont montré qu'il existe encore des incertitudes au niveau des risques d'exposition et des doses minimales à risque du Mn (Boyes, 2010).

## **6.2 Données mesurées *in situ* pour la modélisation hydrodynamique**

Ces données sont constituées essentiellement par la bathymétrie, la granulométrie et le calcul du coefficient de rugosité (coefficient de Manning) et des mesures de débit, vitesses et hauteurs d'eau pris *in situ* dans le bief étudié de la rivière Coaticook, afin de caler et valider le modèle hydrodynamique Delft3D-FLOW.

### **6.2.1 Bathymétrie ou topographie du bief**

La bathymétrie du bief étudié a été reconstituée à partir d'environ 500 points topographiques qui ont été relevés *in situ* dans le bief étudié de la rivière Coaticook puis interpolés par triangulation à l'aide de l'outil d'interpolation Delft3D-QUICKIN du modèle (voir Figure 6.2). Sur la Figure (a), la légende représente les dénivelées (en m) par rapport aux points culminants du bief. Tandis que la Figure (b), représente la bathymétrie en 3D. Sur ces deux figures, l'on peut voir les zones creuses de la bathymétrie, au niveau des coudes. Elles correspondent aux zones profondes (de plus de 2.30 m) qui ont requis l'utilisation de bateau sur le terrain.

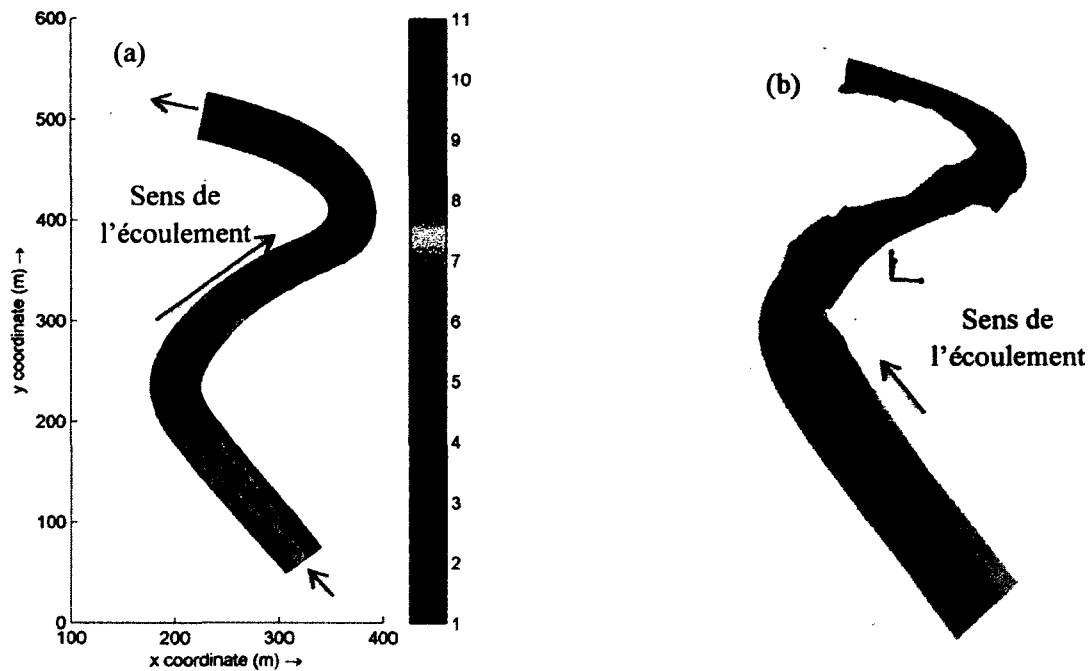


Figure 6.2- (a) Bathymétrie du bief après interpolation par Delft3D-QUICKIN et (b) Vue en 3D du lit après interpolation

## 6.2.2 Granulométrie

Les données granulométriques du bief étudié ont été principalement utilisées pour calculer les coefficients de Manning qui ont servi lors de la modélisation. Pour ce faire, six zones d'études, présentées à la Figure 6.3 (a), ont fait l'objet d'une étude granulométrique afin de calculer la rugosité effective à la paroi ( $k_s$ ) à l'aide de la relation suggérée par Bray (1980) pour les lits de graviers. Par la suite, les coefficients de Manning ont été calculés à l'aide de la relation Manning- Strickler. Aussi une classification des sédiments et leur écart-type sont présentés afin d'avoir un aperçu sur la distribution des sédiments du lit de la rivière dans le bief étudié. Les différentes classes de sédiments, leur répartition dans chacune des classes et les courbes PDF sont présentées aux annexes B et C. Les courbes PDF, montrent que les sédiments des zones 1, 2 ont des distributions bimodales tandis que ceux des zones 3, 4, 5 et 6 ont des distributions unimodales.

Le Tableau 6.5 présente les paramètres caractéristiques de la taille des sédiments ( $d_x$ ) et leur appellation selon la classification de Wentworth des différentes zones présentées à la Figure 6.3 (a) et dont les photos sont présentées à l'annexe B. Ici,  $d_x$  correspond à la taille de maille du tamis permettant le passage de  $x$  % de sédiments. Notons que la classification a été faite à partir du diamètre  $d_{50}$  qui est une caractéristique importante de la taille moyenne des sédiments : il représente la taille des mailles du tamis permettant le passage de 50 % de sédiments. Les écart-types, renseignant sur la distribution spatiale des sédiments sur le lit, montrent que les sédiments

de chacune des zones étudiées sont distribués de manière non-homogène. Les  $d_{50}$ , montrent que les sédiments sont distribués de manière non uniforme tout le long du bief étudié (voir Tableau 6.5). Les valeurs faibles obtenues dans la zone 4 peuvent s'expliquer par la présence d'un banc où étaient déposés des sédiments granulaires (voir photo (d) à l'annexe B).

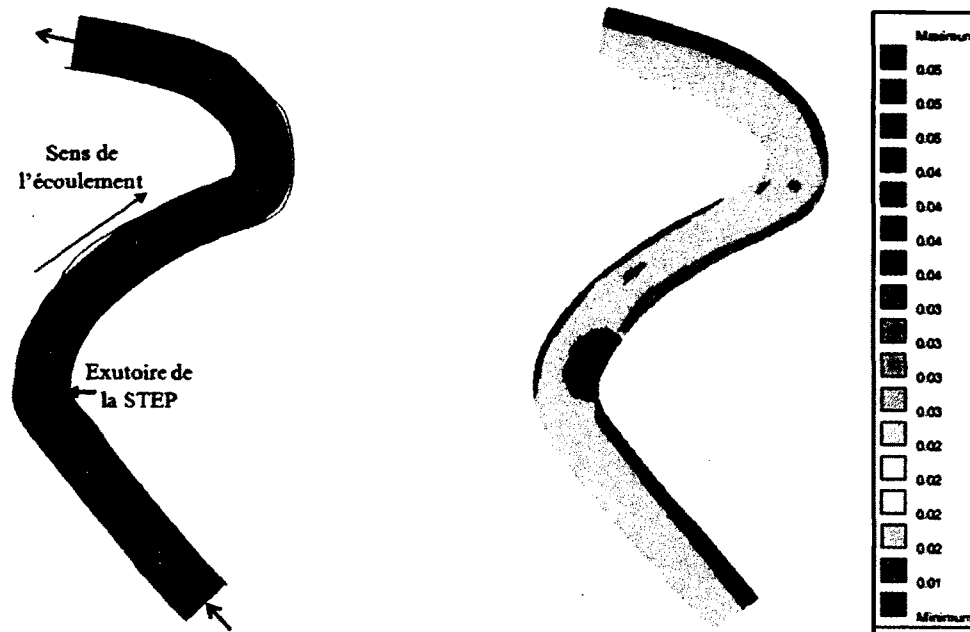


Figure 6.3- (a) Zones d'étude granulométrique sur le bief étudié et (b) coefficients de Manning utilisés lors de la modélisation

Tableau 6.5 - Paramètres caractéristiques des sédiments et classification

Zones étudiées (Figure 6.3 (a))	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6
$D_{50}$ (mm)	117.94	48.84	63.14	3.665	60.8	76.7
$D_{84}$ (mm)	242.63	192.11	140	21.13	112.8	140.3
$D_{90}$ (mm)	348.8	226.5	185	32.09	122.6	185.2
Écart-type	2.54	4.38	2.11	4.84	1.88	1.765
Classification de Wentworth	Cailloux grossiers	Graviers	Graviers grossiers	Granules	Graviers grossiers	Petits cailloux

L'écart-type géométrique est donné par l'équation :  $\sigma = \sqrt{\frac{d_{84}}{d_{16}}}$

### 6.2.3 Coefficients de Manning (rugosité)

Le Tableau 6.6 présente les coefficients de Manning pour les différentes zones étudiées et présentées ci-haut (voir Figure 6.3 et Tableau 6.5).

Tableau 6.6- Coefficients de Manning des différentes zones d'études granulométriques

Zone	D <sub>90</sub> (m)	$\alpha$	k <sub>s</sub> (Bray, 1980)	Coefficients de Manning
1	0.35	3.1	1.085	0.0397
2	0.23	3.1	0.713	0.0370
3	0.19	3.1	0.589	0.0357
4	0.03	3.1	0.093	0.0267
5	0.12	3.1	0.372	0.0334
6	0.19	3.1	0.589	0.0357

### 6.2.4 Conditions frontières et paramètres de calage pour la modélisation hydrodynamique

Afin de caler et valider le modèle hydrodynamique, deux séries de données ont été prises à deux périodes différentes, l'une pour le calage a été prise le 20/11/2011 et l'autre pour la validation du modèle, prise le 12/08/2011. Chaque série de données est constituée par le débit à l'entrée du bief étudié, les vitesses moyennes et hauteurs d'eau en différents points du bief (choisi aléatoirement) et la hauteur d'eau à la sortie du bief. Les vitesses de l'écoulement et les hauteurs d'eau ont été mesurées *in situ* à différents points du tronçon ont été comparés aux résultats du modèle afin d'en évaluer la fiabilité, tandis que les débits à l'entrée et hauteurs d'eau à la sortie du bief étudié, ont été utilisé comme conditions frontières dans le modèle (voir Tableau 6.7).

Tableau 6.7- Données mesurées *in situ* pour les conditions frontières

Utilisé pour	Calage	Validation
Débit à l'entrée du bief	5.67 m <sup>3</sup> /s	3.77 m <sup>3</sup> /s
Hauteur d'eau à la sortie du bief	0.85 m	0.65 m
Débit de l'exutoire de la STEP	0.074 m <sup>3</sup> /s	0.074 m <sup>3</sup> /s

### 6.2.5 Paramètres de calage retenus après l'analyse de sensibilité

Pour mieux choisir les paramètres utilisés pour caler le modèle, une analyse de sensibilité a été faite telles que présentée dans la méthodologie de recherche. Après l'analyse de sensibilité, les conditions frontières et paramètres physiques qui ont été retenus afin de servir lors du calage et de la validation du modèle hydrodynamique sont tels que:

Tableau 6.8- Paramètres de calage retenus après l'analyse de sensibilité

	Paramètres de calage retenus
Temps de simulation minimum requis	1h 30
Pas de simulation maximum	0.001 min
Viscosité turbulente latérale ambiante	5 m/s <sup>2</sup>
Coefficient de Manning (calculé à partir de la rugosité)	0.0376-0.025 (Voir Figure 6.3 (b) Tableau 6.6)

## 6.3 Résultats de la modélisation hydrodynamique

### 6.3.1 Maillage

Le maillage utilisé pour les simulations a été généré à l'aide du générateur de maillage RGFGGRID intégré dans la suite Delft3D (voir Figure 6.4). Il s'agit de mailles de formes rectangulaires, dont les dimensions varient entre 0.23-2.7 m dans la direction transversale, tandis que dans la direction longitudinale (de l'écoulement), elles varient entre 0.14-5.34 m. Notons que la taille des mailles utilisée répond aux critères suggérés par le manuel du modèle pour la modélisation de la qualité.

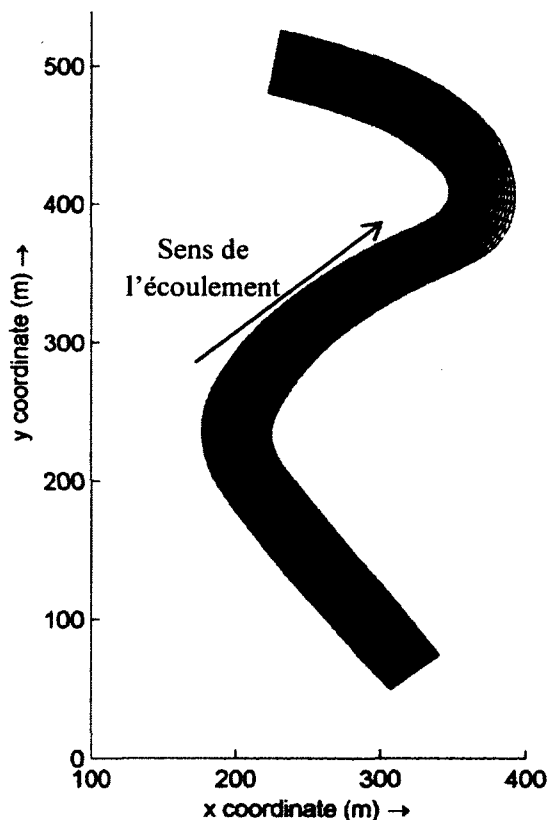


Figure 6.4- Maillage utilisé pour la modélisation

### 6.3.2 Résultats du calage et de la validation du modèle hydrodynamique

Deux séries de mesures de vitesses et hauteurs d'eau ont été prises de manière aléatoire dans différents points du bief étudié, afin d'être comparées aux résultats du modèle Delft3D-FLOW lors de son calage et de sa validation et d'en évaluer la fiabilité. Les points de mesure, correspondant aux points en jaune (identifiés à l'aide de chiffre) sur les Figures 6.5 (a) et (b), ont été respectivement pris le 20/11/2011 pour le calage et le 12/08/2011 pour la validation du modèle. Sur ces figures, les points bleus correspondent aux points où les mesures topographiques ont été prises. Les coordonnées cartésiennes de ces points de mesures ainsi que les valeurs des vitesses et des hauteurs d'eau mesurés en chacun d'eux sont présentés aux annexes G et H. Les vitesses moyennes varient entre 0.01 et 1.47 m/s tandis que les hauteurs d'eau se trouvent entre 0.2 et 0.71 m.

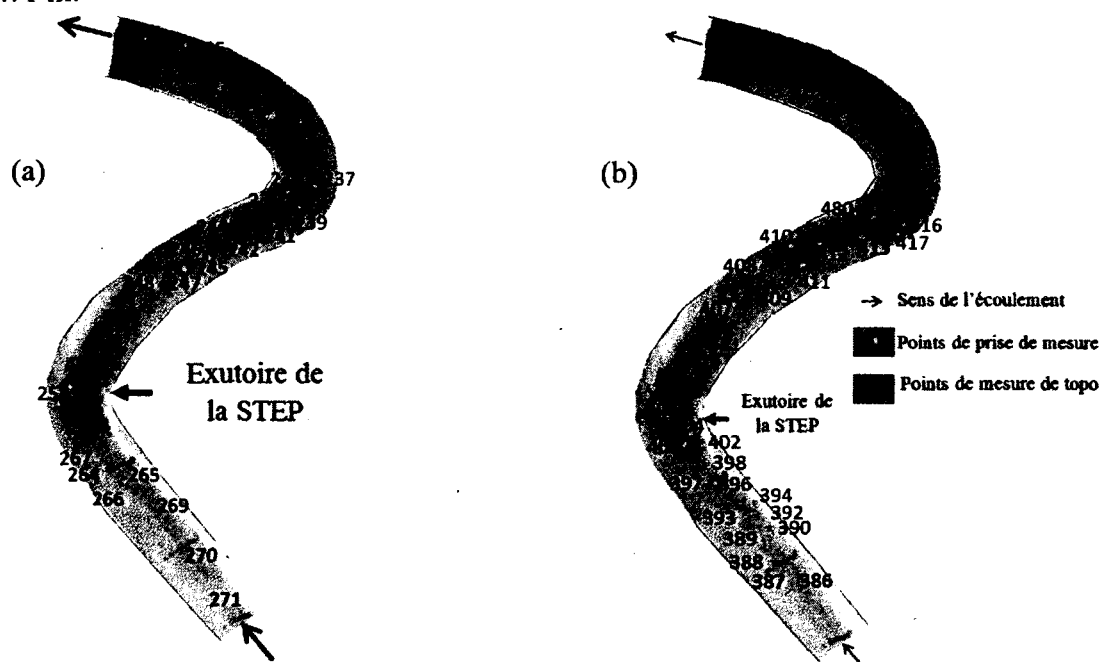


Figure 6.5- Points de mesures de vitesses et de hauteur d'eau sur le bief étudié pour (a) caler le modèle hydrodynamique pris le 20/11/2011, (b) valider le modèle hydrodynamique pris le 12/08/2011.

Pour caler le modèle hydrodynamique, des mesures de débit de l'écoulement de  $5.67 \text{ m}^3/\text{s}$  à l'entrée du bief et de  $0.85 \text{ m}$  de hauteur d'eau à la sortie du bief ont été prises en date du 20/11/2011. Les autres paramètres utilisés lors du calage sont présentés à la section 6.2.5. Pour valider le modèle, les mesures de débit de l'écoulement de  $3.77 \text{ m}^3/\text{s}$  à l'entrée du bief et de  $0.65 \text{ m}$  de hauteur d'eau à la sortie du bief ont été prises en date du 12/08/2011. Pour ce qui est du débit de l'émissaire de la STEP, la moyenne annuelle de  $0.074 \text{ m}^3/\text{s}$  a été maintenue comme valeur du débit entrant dans le bief au niveau de l'exutoire car cette valeur ne fluctue pas beaucoup. Les résultats de calage et de validation du modèle hydrodynamique sont présentés sous formes graphiques aux Figure 6.6 et Figure 6.7. Elles présentent la corrélation existante entre les

hauteurs d'eau et les vitesses moyennes mesurées *in situ* (en abscisses) et celles résultantes de la modélisation hydrodynamique (en ordonnées). Sur chacun des graphiques, une courbe  $y=x$  (en rouge), est aussi tracée. Cette courbe représente la situation idéale où les hauteurs d'eau et vitesses mesurées *in situ* sont les mêmes que celles simulées par le modèle. Mais comme le montre ces figures, il y a des points qui s'écartent de la courbe  $y=x$ , et qui correspondent à des points où le modèle a tendance à surestimer (pour les points au-dessus) ou à sous-estimer (pour les points en-dessous) les vitesses et hauteurs d'eau. Dans ce cas-ci, une évaluation de l'erreur relative moyenne globale est importante afin de pouvoir évaluer la fiabilité des résultats de la modélisation. Le calcul de l'erreur relative moyenne (E), commise sur les résultats du modèle comparativement aux valeurs mesurées *in situ*, est présenté à la section suivante (section 6.3.3). Les résultats sont interprétés à la section discussion à l'aide des études de Lacey et Millar, 2004; Pasternack *et al.*, 2006; Roshanfekar *et al.* 2008; Kashefipour *et al.*, 2012.

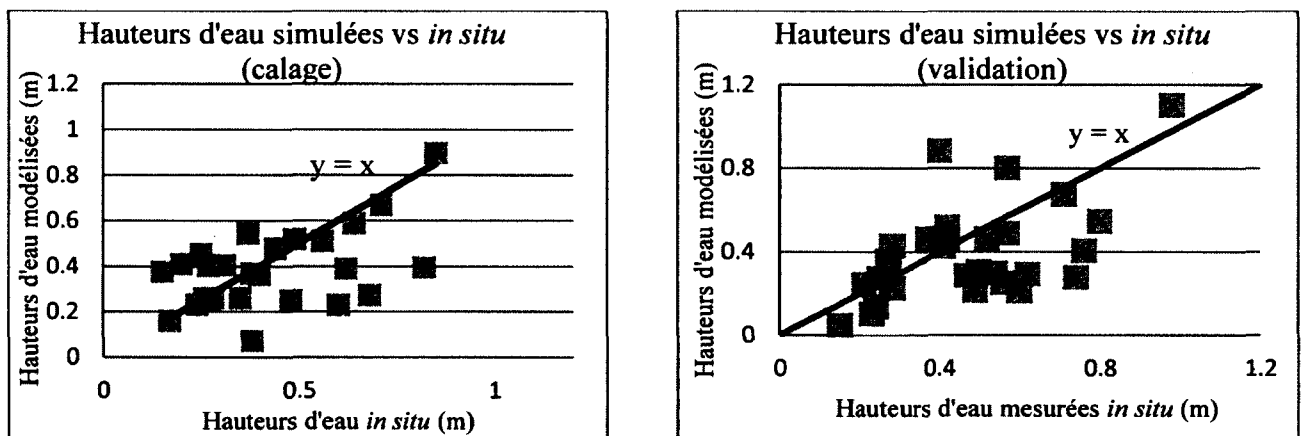


Figure 6.6- Corrélation entre les hauteurs d'eau simulées vs *in situ* lors du calage et de la validation du modèle

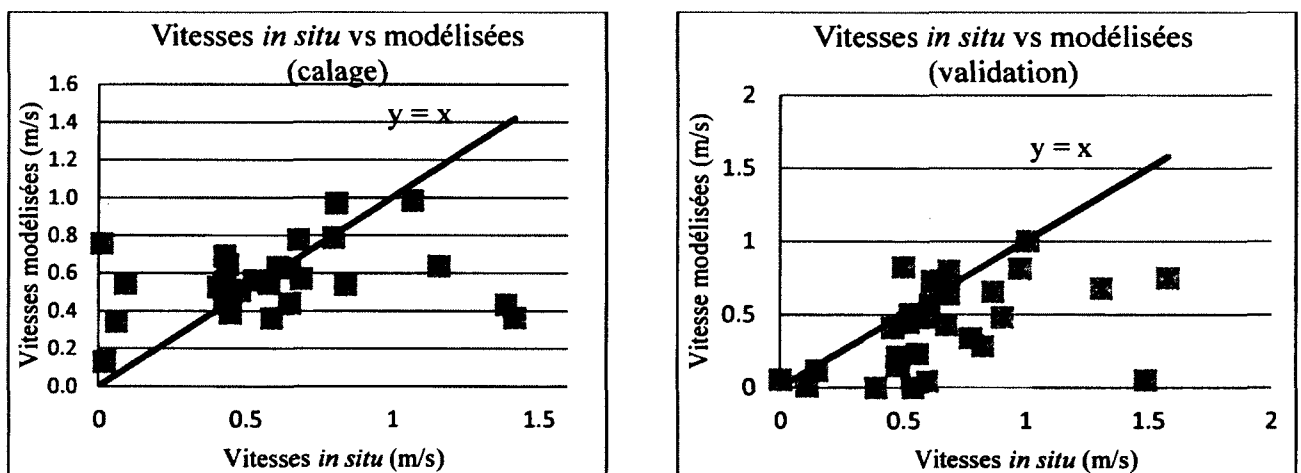


Figure 6.7- Corrélation entre les vitesses simulées vs *in situ* lors du calage et de la validation

Les Figure 6.8 (a) et (b) ainsi que la Figure 6.9, présentent les résultats des simulations des hauteurs d'eau et des vitesses lors du calage ainsi que les vitesses lors de la validation du modèle hydrodynamique Delft3D-FLOW, sous formes schématiques. Les couleurs sur les figures correspondent aux valeurs sur les légendes des figures, exprimées en m/s pour les vitesses et en m pour les hauteurs d'eau. Sur ces figures, les zones en rouge et en orange correspondant à des vitesses élevées et hauteurs d'eau élevées dans le modèle concordent avec les endroits à fort courant et les endroits profonds sur le bief de la rivière et qui sont présentés à la Figure 6.10. Par exemple, la zone en rouge proche de l'exutoire sur la figure 6.8 (a) correspond à une zone très profonde *in situ* présentée à la Figure 6.10 (a), mesurant plus de 2.30 m, où il a été très difficile de prendre des levés topographiques lors des sorties sur terrain. Tandis que celles de la figure 6.8 (b) des vitesses correspondent aux zones de fort courant *in situ* dans le bief (voir figure 6.10 (b à d)). Sur le terrain, ces courants forts sont dus soit à la présence de grosses roches isolées qui tombent des berges (les berges sont protégées par de grosses roches) et qui se comportent comme des obstacles ponctuels, soit à la présence d'un îlot (aux environs du milieu du bief) ou à l'accentuation subite de la pente (en se dirigeant proche de l'aval du bief). Notons que sur la Figure 6.9, il a été rajouté des flèches qui montrent les directions et sens des résultantes des vecteurs de vitesses. Les plus grandes flèches représentent les vitesses plus élevées tandis que les plus petites représentent les moindres. Les zones en vert où il n'y a de flèches, correspondent à des zones de vitesses inactives ou dépourvues d'eau, qui s'expliqueraient par le fait que l'étude a été menée pendant la saison d'été, période où la rivière occupe son lit mineur.

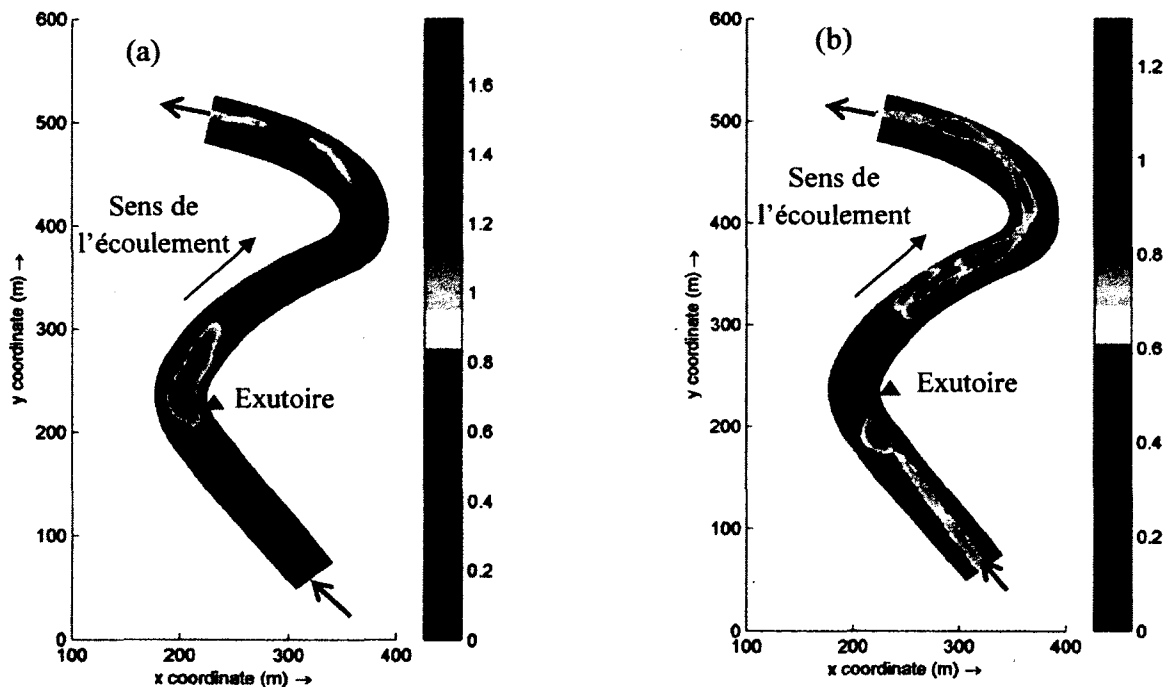


Figure 6.8- Aperçus (a) hauteurs d'eau (m) et (b) des vitesses (m/s) du bief étudié après le calage du modèle



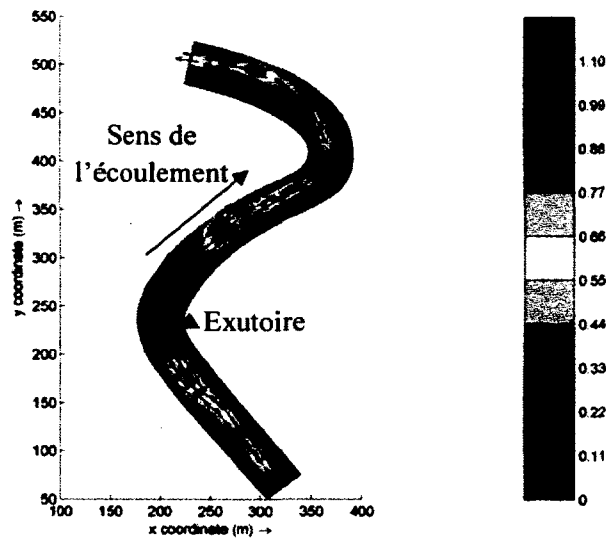


Figure 6.9- Aperçu de la vitesse (m/s) dans le bief étudié après validation du modèle

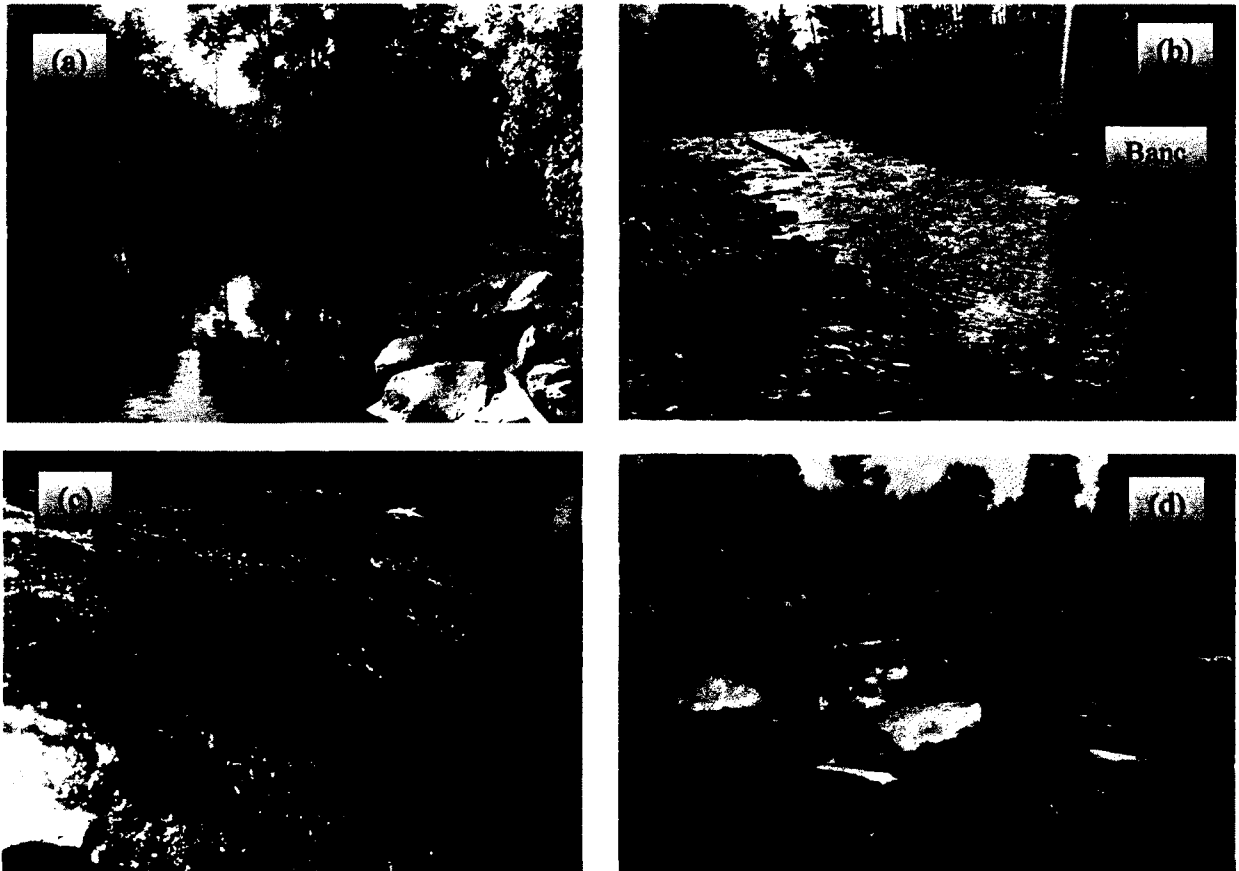


Figure 6.10- Photos prises (a) dans la zone profonde située dans la courbe proche de l'exutoire, (b) au niveau du banc vers le milieu du bief, (c) au niveau des zones à courants forts avec des grosses roches en amont et (d) vers l'aval du bief étudié. Les flèches représentent le sens de l'écoulement

### 6.3.3 Calcul de l'erreur entre les résultats de modélisation et ceux du terrain

Le calcul de l'erreur relative moyenne (E), commise sur les résultats du modèle comparativement aux valeurs mesurées *in situ*, est réalisé à l'aide de l'équation 5.4 présentée à la section 5.1.7. Les résultats tabulés des erreurs relatives calculées pour chaque point de mesure sont présentés aux annexes G et H. La détermination des données aberrante, présentées dans ces annexes, a été faite à l'aide du test de Barnett et Lewis (1994) à un intervalle de confiance de 0.05. Les erreurs relatives moyennes sur la hauteur d'eau et la vitesse d'eau (lors du calage du modèle) sont respectivement 25.5 % ( $r^2 = 0.68$ ) et 22.2 % ( $r^2 = 0.65$ ). Les erreurs relatives moyennes sur la hauteur d'eau et la vitesse d'eau (lors de la validation du modèle) sont respectivement 27.3% ( $r^2 = 0.69$ ) et 32.5% ( $r^2 = 0.66$ ).

Tableau 6.9- Erreur relative moyenne et coefficients de corrélation entre les vitesses moyennes et hauteurs d'eau issues du modèle Delft3D-FLOW et celles observées in situ

	Paramètres	Erreur relative moyenne (%)	Coefficient de corrélation ( $r^2$ )
Calage du modèle	Vitesse moyenne	22.2 %	0.65
	Hauteur d'eau	25.5 %	0.68
Validation du modèle	Vitesse moyenne	32.5 %	0.66
	Hauteur d'eau	27.3 %	0.69

### 6.3.4 Discussion des résultats de la modélisation hydrodynamique

Comparativement aux erreurs relatives moyennes calculées par d'autres études utilisant des modèles hydrodynamiques en 2D, l'erreur moyenne sur la vitesse dans le cadre de cette étude est dans le même ordre de grandeur (Cox, 2003; Lacey *et al.*, 2004; Pasternack *et al.*, 2006). Mais pour la hauteur d'eau, comparativement aux résultats de Cox (2003) et Lacey *et* Millar (2004), l'erreur relative moyenne trouvée est environ 3 fois plus élevée dans le cas présent. Ceci peut être problématique, selon l'objectif final de la modélisation. Par contre dans le cas présent, étant donné que l'on vise à faire une modélisation de la qualité de l'eau, les erreurs relatives moyennes issues de la modélisation hydrodynamique et présentées au Tableau 6.9 se trouvent dans la marge d'erreur acceptable pour les modélisations de types environnementales qui varie entre 20 ~ 30 % (Pasternack *et al.*, 2006). Cette erreur est attribuée, en majorité, à l'erreur commise préalablement lors de la l'interpolation de la bathymétrie du bief étudié, qui induit l'erreur commise lors de la simulation des hauteurs d'eau (Lacey *et al.*, 2004; Pasternack *et al.*, 2006). Pasternack *et al.* (2006) a montré que l'erreur sur la hauteur d'eau serait liée à plus de 50% à l'erreur de simulation des vitesses.

Dans le cadre de l'étude actuelle, l'erreur commise sur la bathymétrie lors de l'interpolation par triangulation des levés topographiques avec le modèle Delft3D-QUICKIN a été calculée pour la section à l'entrée du bief afin de l'illustrer. Sur la Figure 6.11, la courbe bleue représente la bathymétrie de la section à l'entrée du bief étudié et a été tracée directement à partir des données

mesurées *in situ* tandis que la courbe en rouge représente la bathymétrie de même section tracée à partir des données obtenues après l'interpolation par triangulation (sur le maillage) à l'aide du modèle Delft3D-QUICKIN. Le Tableau 6.9 récapitule le calcul de l'erreur pour les points de mesure de levés topographiques correspondant aux points en abscisse sur de Figure 6.11. Notons que les données négatives en ordonnées ont été utilisées dans le seul but d'indiquer que la bathymétrie est sous l'eau. L'erreur sur la bathymétrie pour les points en rouge dans le Tableau 6.10 (points 7 et 9) est assez prononcée ( $\approx 30\%$  d'erreur). Par conséquent, les erreurs sur les hauteurs d'eau et vitesses d'écoulement seront plus élevées au voisinage de ces points-ci et pour la plupart en des points proches des levés topographiques, ce qui affectera le résultat global. Ceci expliquerait en grande partie la source des erreurs calculées et récapitulées au Tableau 6.9, vu que plusieurs points de mesure de vitesse et hauteurs d'eau ont été pris au voisinage des points de prise de levés topographique (voir Figure 6.5).

Tableau 6.10- Illustration de l'erreur issue de l'interpolation de la bathymétrie dans le modèle

ID point de mesure de la bathymétrie	Coordonnées des points de la section entrée		$Z_1$ <i>in situ</i>	$Z_2$ dans Delft3D	Erreur absolue sur $Z$ ( $Z_1 - Z_2$ )	Erreur relative sur $Z$
	X	Y				
1	309.086	59.225	2.126	1.932	-0.194	0.09
2	313.804	62.318	2.554	2.579	0.025	0.01
3	316.182	63.855	2.751	2.841	0.090	0.03
4	319.322	65.257	2.793	2.824	0.031	0.01
5	321.755	66.185	2.939	3.118	0.179	0.06
6	323.493	66.747	2.927	3.166	0.239	0.08
7	326.371	67.93	3.251	4.087	0.836	0.26
8	328.022	69.543	2.28	2.453	0.173	0.08
9	329.253	69.972	1.455	0.973	-0.482	0.33

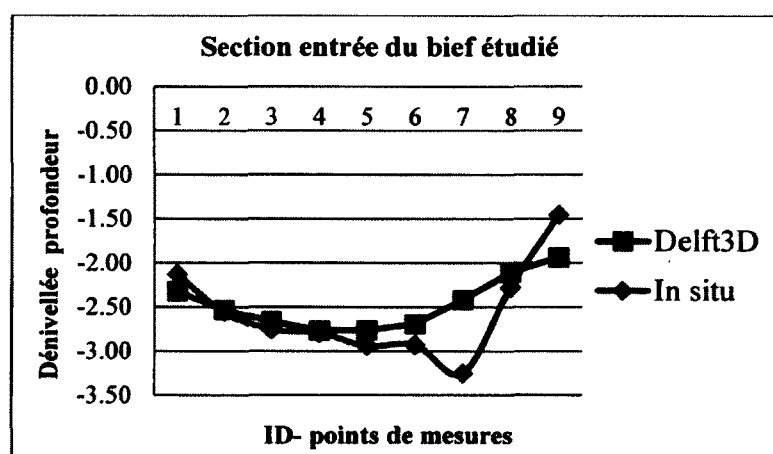


Figure 6.11- Comparaison de la bathymétrie de la section entrée du bief étudié in situ versus dans Delft3D

Les résultats schématiques issus de la modélisation et présentés à la Figure 6.8 et à la Figure 6.9, représentent bien la situation sur le terrain. Ceci a été remarqué aussi par Hibma *et al.* (2003), dans son étude morphodynamique faite avec le modèle Delft2D. Sur ces figures les zones en rouge correspondant à vitesses élevées et à profondeur élevée dans le modèle concordent avec les endroits à fort courants et les endroits profonds *in situ*. La présence de la zone profonde peut s'expliquer par l'effet de courants secondaires ou hélicoïdaux dans la courbe du bief, qui tendent à éroder les sédiments de la berge extérieure et à en déposer sur la berge intérieure (Blanckaert *et al.*, 2004). En amont de l'exutoire de la STEP, les zones de fort courant *in situ* dans le bief sont dues à la présence des grosses roches isolées qui se comportent comme des obstacles ponctuels (Lacey *et al.*, 2007). Dans le bief étudié, ces roches proviendraient des berges sachant que celles-ci sont protégées par de grosses roches (voir Figure 6.12). Aux environs du centre du bief, l'accentuation des courants et les deux chemins préférentiels de l'écoulement s'expliqueraient par la présence d'un îlot en cette zone-ci du bief. En se dirigeant proche de l'aval du bief, les courants sont dus à une accentuation brusque de la pente de la rivière.

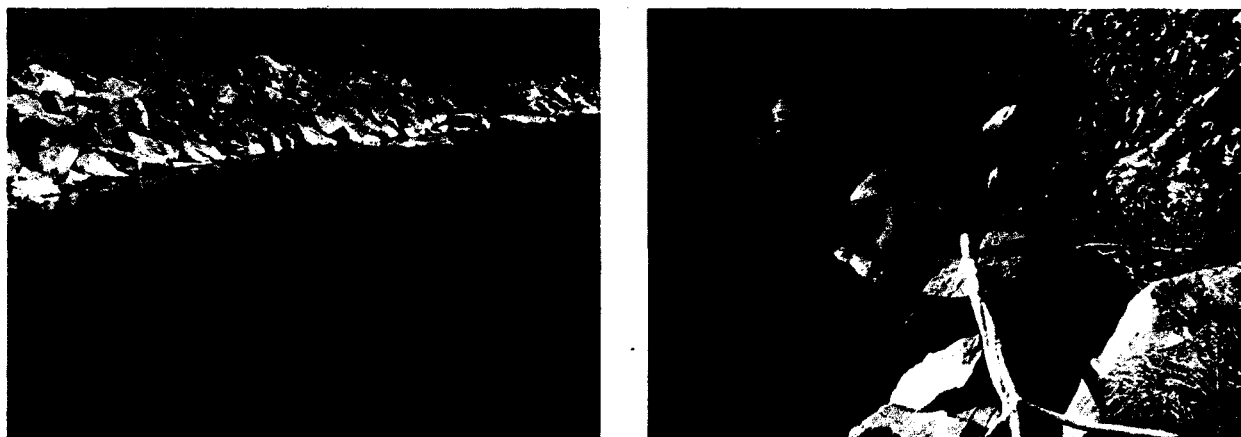


Figure 6.12- Photos des roches utilisées pour la protection des berges du bief étudié (les flèches indiquent le sens de l'écoulement)

## 6.4 Résultats de la modélisation de la qualité de l'eau

Ces données sont constituées essentiellement par les concentrations des substances à simuler en différents points du bief étudié et de quelques autres paramètres physico-chimiques requis par le modèle Delf3D-WAQ afin de simuler le transport des contaminants dans le bief.

### 6.4.1 Approche utilisée pour la modélisation du transport du Mn

Suite aux résultats d'analyse préliminaire, seuls certains métaux traces ont pu être retenus pour la modélisation de qualité car le BPA requerrait de développer d'autres méthodes d'analyse et les molécules pharmaceutiques se sont avérées peu concluantes. Parmi eux, seules les concentrations du Mn ont été supérieures, à peu près deux fois plus élevées que les concentrations retrouvées

naturellement pour les sédiments (sédiments pré-industriels). Ainsi, s'est-il avéré important de simuler son transport. Notons qu'une approche différente a été utilisée pour simuler le transport du Mn, étant donné qu'il ne figure pas parmi les groupes de métaux traces déjà implémentés dans le modèle Delft3D-WAQ (préalablement présenté dans la section 3.2), à savoir les groupes 1 (Cd, Cu, Zn, Ni, Hg, Pb), 2 (Cr) et 3 (As et V).

Pour cette étude, la simulation du transport du Mn a été faite en utilisant les propriétés du Pb contenues dans Delft3D-WAQ, vu que son comportement s'avère similaire à celui du Mn, d'un point de vue de son transport et de sa spéciation (Bougriet *et al.*, 1992; Schnoor, 1996; Hargé *et al.*, 1997; Luoma *et al.*, 2008). En se basant sur les principaux composés inorganiques que les métaux traces ont tendance à former dans l'eau présentés par Luoma *et al.* (2008) et qui concordent avec la classification adoptée par le modèle Delft3D-WAQ, le Mn ferait partie du groupe 1 (les métaux formateurs de sulfures) dans le modèle. Parmi les différents éléments de ce groupe, Bougriet *et al.* (1992) a montré que le transport du Mn était non-conservatif et était influencé par sa spéciation chimique. Celle-ci joue un grand rôle sur son degré d'adsorption et de formation de liaison chimique des métaux et par conséquent sur son transport (sédimentation, précipitation, volatilisation) et sa toxicité (Schnoor, 1996). Le tableau périodique présenté à la Figure 6.13, où les métaux trace et tous les autres métaux sont regroupés sous 3 principaux types (A, B, intermédiaire, autres espèces) en fonction de leur spéciation chimique dans les eaux fraîches et les eaux marines (Luoma *et al.*, 2008). Le Zn, Ni, Pb et le Mn sont dans le groupe à caractère-A prédominant tandis que le Hg, Cu et Cd ont plutôt un caractère-B prédominant. Parmi les métaux trace du groupe 1 de Delft3D-WAQ (Zn, Ni, Pb, Hg, Cu et Cd), la spéciation du Mn se rapproche de plus de celle du Zn, Ni, Pb. Les études menées par Hargé *et al.* (1997) portant sur le transport du Pb, Zn et Mn, ont montré que le transport du Mn se superposait parfaitement à celui du Pb. L'étude de Carmen *et al.* (2005) a montré aussi qu'il existait une bonne corrélation entre la distribution du Pb et du Mn dans les sédiments. C'est ainsi qu'il a été jugé bon de simuler le transport du Mn en utilisant les processus propre à la simulation du Pb.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Cd	Zn	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cu	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	• Lanthanides † Actinides								
<div>Class A</div> <div>Borderline</div> <div>Class B</div>	* <div>Co</div> <div>Ni</div> <div>Cu</div> <div>Zn</div> <div>As</div> <div>Sb</div> <div>Bi</div> <div>Pb</div> <div>Ag</div> <div>Au</div> <div>Cd</div> <div>Hg</div> <div>Cr</div> <div>Fe</div> <div>Mn</div> <div>Al</div> <div>Si</div> <div>Ge</div> <div>Se</div> <div>Te</div> <div>Sn</div> <div>Pb</div> <div>Bi</div> <div>Po</div> <div>At</div> <div>Rn</div>																
	† <div>Ta</div> <div>Pb</div> <div>C</div> <div>Mg</div> <div>Fe</div> <div>Ca</div> <div>Sc</div> <div>Y</div> <div>La</div> <div>Pr</div> <div>Nd</div> <div>Sm</div> <div>Eu</div> <div>Gd</div> <div>Tb</div> <div>Dy</div> <div>Ho</div> <div>Er</div> <div>Tm</div> <div>Yb</div> <div>Lu</div>																

Figure 6.13- Classification des métaux en fonction des propriétés acides de Lewis (tiré de Luoma *et al.*, 2008)

### 6.4.2 Données mesurées *in situ* pour la modélisation de la qualité de l'eau

Les concentrations de Mn ont été analysées dans des échantillons d'eau de surface et de sédiments prélevés aléatoirement en différents points du bief étudié, en date le 11 octobre 2012, afin d'être comparées aux résultats obtenus lors de leur modélisation. Ces points correspondent aux points jaunes, identifiés par des chiffres sur la Figure 6.14, et les points bleus restent les points de prise de levés topographiques préalablement présentés dans les sections précédentes. Aussi, un échantillon de l'eau de l'émissaire de la STEP de Coaticook a été pris directement dans le canal de l'exutoire, avant qu'il soit mélangé avec l'eau de la rivière, afin d'analyser la concentration issue de la STEP. Les coordonnées cartésiennes des points d'échantillonnage, ainsi que les concentrations analysées dans les échantillons qui y proviennent sont présentées aux annexes I et J.

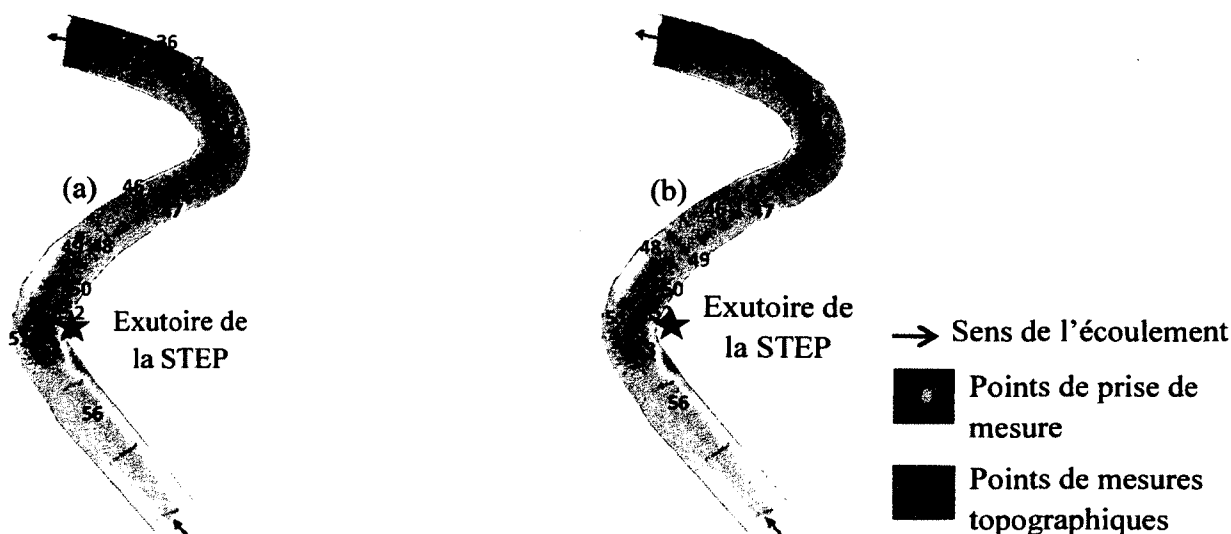


Figure 6.14- Points d'échantillonnages pour analyser les métaux traces (a) dans l'eau de surface et (b) dans les sédiments, pris le 11/10/2012 dans le bief étudié.

### 6.4.3 Conditions initiales et frontières utilisées pour la modélisation de qualité

Le débit de l'écoulement à l'entrée du bief mesuré le 11/10/2012 est de  $3.68 \text{ m}^3/\text{s}$  tandis que la hauteur d'eau à la sortie est de  $0.58 \text{ m}$ . Étant donné que le modèle hydrodynamique avait déjà été validé, les conditions initiales n'ont pas été changées. Les données hydrodynamiques issues du sous-modèle hydrodynamique Delft3D-FLOW ont été converties, à l'aide du programme Delft3D-COUPPING, en un fichier qui peut être téléchargé et utilisé par le modèle de qualité Delft3D-WAQ. Les données de qualité de l'eau qui ont été utilisées pour conditions initiales et frontières du modèle Delft3D-WAQ sont telles que:

Tableau 6.11- Conditions initiales et frontières du modèle de transport de Mn

Paramètres	Eau de surface	Sédiments
------------	----------------	-----------

Température de l'eau de la rivière	9°C	9°C
Temps de simulation	20 h	20 h
Pas de simulation	1 min	1 min
coefficient de diffusivité ambiante	5 m <sup>2</sup> /s	5 m <sup>2</sup> /s
Concentration du Mn à l'entrée du bief (pH = 7)	3 ppb	18g/m <sup>3</sup> de sédiment
Concentration du Mn à la sortie du bief (pH = 7)	2 ppb	10g/m <sup>3</sup> de sédiment
Concentration à l'exutoire (pH = 7.8)	12 ppb	54g/m <sup>3</sup> de sédiment
Coefficient de la charge diffuse (dans le modèle)	Ne s'applique pas	100 g/ m <sup>2</sup> / jour

#### 6.4.4 Résultats de la modélisation du transport du Mn dans l'eau de surface

La Figure 6.15 présente et compare les résultats de la modélisation du transport du Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments aux résultats *in situ*, avec des diagrammes de barres. Sur cette figure, les concentrations analysées dans les échantillons prélevés *in situ* sont représentés par les barres en bleu tandis que les résultats du modèle correspondent aux barres en rouge. Les étoiles noires sont utilisées pour indiquer le point à l'exutoire de la STEP de la ville de Coaticook. Les points situés à droite de l'étoile noire correspondent aux points d'échantillonnés en amont de l'exutoire alors que les points à gauche sont ceux échantillonnés en aval de l'exutoire de la STEP. En abscisse des graphiques se trouvent les concentrations et en ordonnées les identifications des points d'échantillonnage. Les coordonnées cartésiennes des points d'échantillonnage ainsi que les résultats tabulés sont présentés aux annexes I et J.

Le modèle simule assez bien le transport du Mn dans l'eau de surface à part quelques points (48 et 52) où il tend à surestimer les concentrations, tandis que pour la modélisation du transport dans les sédiments, il a tendance à surestimer globalement les concentrations. Cette surestimation observée systématiquement peut être due au coefficient de la charge diffuse utilisé. La valeur utilisée était celle suggérée par défaut dans le modèle car celui-ci n'avait pas été mesuré pour le cas du site d'étude. La fiabilité des résultats du modèle comparativement aux valeurs mesurées *in situ* est évaluée à l'aide de l'erreur relative moyenne (E) calculée à la section 6.4.5 suivante. La discussion des résultats est présentée à la section discussion.

La Figure 6.16 présente sous forme schématique, les vitesses de l'écoulement et les flèches qui indiquent les directions et sens des résultantes des vecteurs de vitesses simulées avec le modèle Delft3D-FLOW à partir des conditions frontières mesurées le jour de l'échantillonnage (le 11/10/2012). Ces conditions frontières sont le débit de l'écoulement à l'entrée du bief (3.68 m<sup>3</sup>/s) et la hauteur d'eau à la sortie (0.58 m). Les plus grandes flèches représentent les vitesses plus élevées tandis que les plus petites représentent les moindres. Aussi les zones à vitesses moyennes d'écoulement actives et inactives (zones mortes, de recirculation ou sans eau) lors de la modélisation de qualité peuvent y être distinguées. Les zones à vitesses actives sont celles avec les flèches tandis que les zones à vitesses inactives en sont dépourvues. Les zones en vert où il n'y a pas de flèches, correspondent à des zones de vitesses inactives proches des berges.

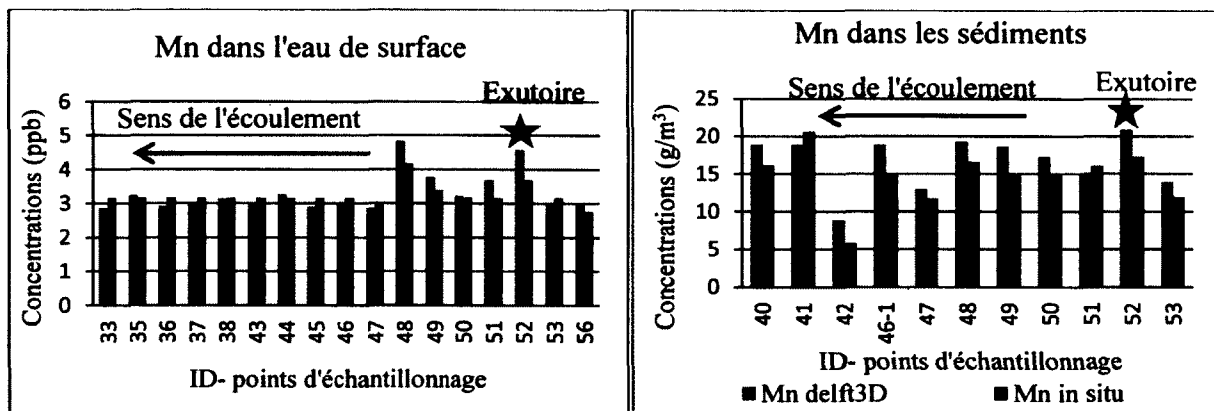


Figure 6.15- Comparaison entre les concentrations de Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments *in situ* vs modélisées dans Delft3D-WAQ (l'écoulement coule de droite à gauche)

Les Figure 6.17 (a) et (b), quant à elles, présentent les résultats de la modélisation du transport du Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments sous formes schématiques. Les couleurs sur les Figures 6.17 (a) et (b) correspondent aux valeurs sur les légendes des figures et sont respectivement exprimées en ppb et en  $\text{g/m}^3$ . Sur ces figures, les concentrations moyennes apparentes correspondent aux concentrations moyennes analysées dans les échantillons prélevés sur le bief, d'une valeur de 3.6 ppb ( $\sigma = 2.4$  ppb) dans l'eau de surface et de  $16.7 \text{ g/m}^3$  ( $\sigma = 3.6 \text{ g/m}^3$ ) dans les sédiments, et présentées aux annexes E et F. Sur la Figure 6.17 (a) on peut remarquer que les concentrations de Mn dans l'eau de surface dans le bief étudié se trouvent entre 2.77 et 3.1 ppb, avec des maxima pouvant atteindre plus de 5.9 ppb dans certaines zones proches des berges qui correspondent aux zones à vitesses inactives de la Figure 6.16. Tandis que sur la Figure 6.17 (b), les concentrations dans les sédiments sont variées entre  $16.3$  et  $20 \text{ g/m}^3$ , avec des minima allant jusqu'à moins de  $3.8 \text{ g/m}^3$  dans certaines zones proches des berges qui correspondent aux zones à vitesses inactives de la Figure 6.16. Le biais aperçu au niveau des berges pourrait être dû à la présence de grosses roches (Figure 6.12) utilisées pour les protéger.



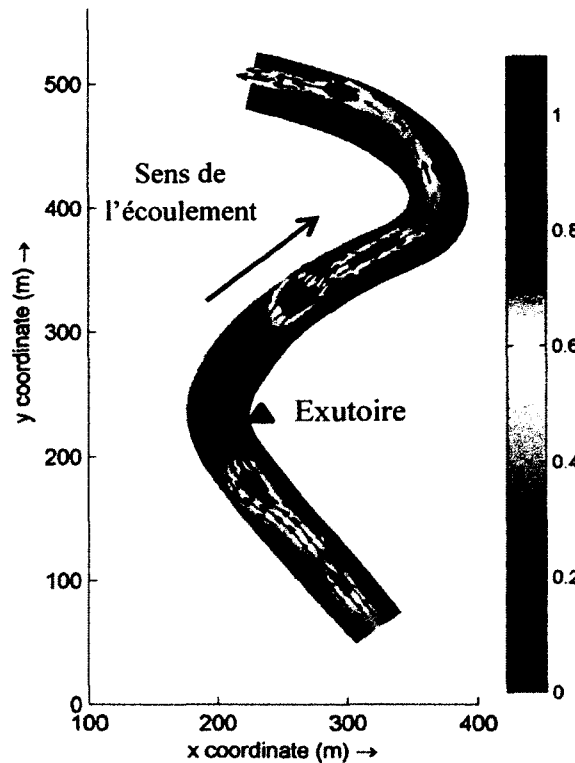


Figure 6.16- Vitesses de l'écoulement (m/s), vecteurs de vitesses et zones de vitesses inactives lors de la modélisation de qualité

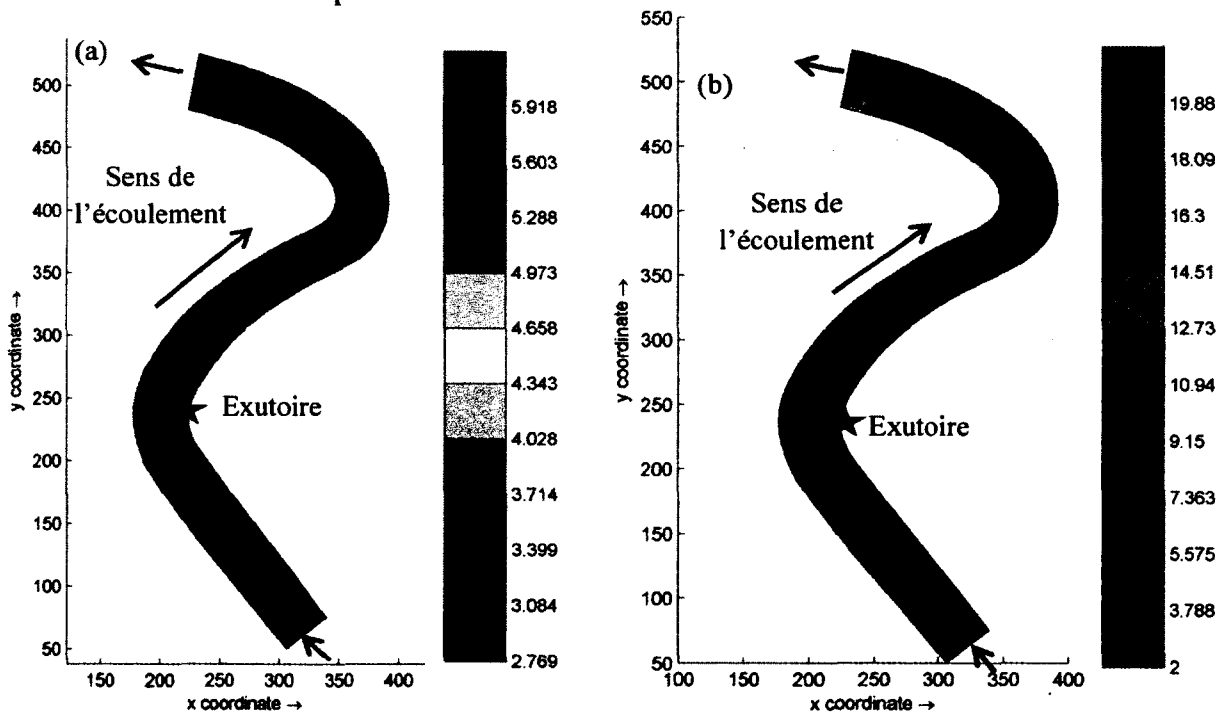


Figure 6.17- Aperçu de la distribution des concentrations de Mn simulées dans (a) l'eau de surface (ppb) et (b) les sédiments ( $g/m^3$ ), simulé avec le modèle Delft3D-WAQ

#### 6.4.5 Calcul de l'erreur entre les résultats de modélisation et ceux du terrain

Le calcul de l'erreur relative moyenne (E), commises sur les résultats du modèle comparativement aux valeurs mesurées *in situ*, a été réalisé à l'aide de l'équation 5.4 présentés à la section 5.1.7. La détermination des données aberrantes a été faite par à l'aide du test de rejet de Barnet et Lewis (1994) à un intervalle de confiance de 0.05. Les erreurs relatives moyennes sur les concentrations de Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments, entre les résultats de modélisation et les échantillons pris *in situ*, sont respectivement de 7.4 % et de 16.1 %. Les résultats du calcul des erreurs relatives par point ainsi que les données aberrantes sont présentés à l'annexe I et J.

#### 6.4.6 Discussion des résultats de la modélisation du transport du Mn

Le modèle de qualité Delft3D-WAQ simule bien, le transport du Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments. Les erreurs relatives moyennes sur les concentrations de Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments et les coefficients de corrélation, respectivement de 7.4 % ( $r^2 = 0.95$ ) et de 16.10 % ( $r^2 = 0.88$ ), entrent dans la marge des erreurs relatives moyennes obtenues (s'étendant de 8% dans l'eau surface à 17% dans les sédiments) par Wu *et al.* (2005), Roshanfekar *et al.* (2008) et Kashefipour *et al.* (2012) pour des modélisations d'autres métaux traces appartenant à la même classe. Ces résultats montrent qu'il existe une bonne concordance entre les résultats de modélisation et les concentrations analysées dans les échantillons prélevés *in situ* et permettent de valider l'approche utilisée pour simuler le transport du Mn avec Delft3D-WAQ dans le cadre de cette étude. Rappelons que la simulation du transport du Mn a été faite par l'intermédiaire du Pb, en se basant sur le fait que son comportement est similaire à celui du Mn, d'un point de vue de son transport et de sa spéciation (Bougriet *et al.*, 1992; Hargé *et al.*, 1997; Luoma *et al.*, 2008). Notons que cette approche ne peut pas s'appliquer directement à un autre site similaire sans être validée, car le transport du Mn est étroitement dépendant de la salinité, du pH, de la température, des conditions hydrodynamiques et aérobiques du site étudié (Bougriet *et al.*, 1992; Wu *et al.*, 2005; Kashefipour *et al.*, 2012). Aussi, il est important de souligner la surestimation systématique des concentrations de Mn qui a été observée globalement lors de la modélisation du transport dans les sédiments. Cette surestimation pourrait fortement être liée au coefficient de la charge diffuse qui a été utilisé lors de la modélisation du transport du Mn dans les sédiments car il a été adopté à partir de la valeur suggérée par défaut dans le modèle ( $100\text{g/m}^2/\text{j}$ ). Une meilleure option serait de réaliser un calage puis une validation avec une autre série de données ou de l'évaluer en fonction des conditions propres au site d'étude.

Comparativement aux concentrations moyennes de Mn analysées *in situ*, présentées aux annexes I et J, de valeurs respectives de  $0.36\text{ g/m}^3$  ( $\sigma = 0.24\text{ g/m}^3$ ) et  $14.65\text{ g/m}^3$  ( $\sigma = 3.81\text{ g/m}^3$ ) dans les échantillons d'eau de surface et de sédiments, les résultats schématiques simulés par le modèle présentés à la Figure 6.17 donne un bon aperçu sur la répartition et le transport du Mn dans le bief étudié. La Figure 6.16 et la Figure 6.17 permettent de noter que le transport de Mn est beaucoup relié aux vitesses de l'écoulement et aux courants dans le bief, tel que l'a remarqué

Bougriet *et al.* (1992). Même si les concentrations à l'exutoire de la STEP sont assez élevées par rapport à celle du bief étudié, elles s'estompent et s'uniformisent rapidement pour le cas de l'eau de surface entre les points 47 et 33 (voir Figures 6.14 (a) et 6.15). Cette partie du bief pourrait correspondre à la zone où le mélange des eaux devient homogène. Toutefois, elles peuvent avoir beaucoup d'influence sur les concentrations maximales aperçues dans les zones de recirculation situées proche de l'exutoire tel qu'au niveau du point d'échantillonnage 48 et sur les concentrations élevées observées dans les sédiments prélevés au droit de l'exutoire (point 52). Surtout que le Mn tend à préférer la phase solide avec un coefficient de partition  $\log K_{ow}$  de 3.7 (Morel et Hering, 1993; Howe *et al.*, 2004). Ainsi les échantillons pris dans les zones de dépôt (voir figure présentée à l'annexe B, zone 4) de sédiments auront aussi tendances à avoir des concentrations plus élevées. Aussi la présence de plantes aquatiques pendant la période d'échantillonnage peut jouer un grand rôle sur la distribution du Mn, vu qu'il fait partie des métaux traces essentiels avec un facteur de biocentration (BCF) pouvant varier entre 2000 et 20000 (Howe *et al.*, 2004).

## 7 Conclusion et recommandations

L'étude répond partiellement aux objectifs de départ qui consistaient à réaliser une brève caractérisation de la contamination du site étudié par les substances visées, simuler le transport de polluants émergents et de métaux traces à l'aide d'un modèle hydrodynamique-environnemental qui intègre les différents processus en jeu lors du transport dans un cours d'eau, caler et valider le modèle hydrodynamique avec des données prises *in situ*, donner un aperçu de la distribution spatiale des contaminants visés dans le bief étudié et vérifier la capacité du modèle utilisé à simuler le transport des contaminants visés.

L'étude répond aux objectifs de départ qui concernent la modélisation hydrodynamique. Les erreurs relatives moyennes commises sur la hauteur d'eau et à la vitesse d'eau dans le modèle lors du calage et de la validation modèle, de l'ordre de 22 – 32 %, se retrouve dans la marge acceptable pour les modélisations hydrodynamiques à des fins environnementales selon Pasternack *et al.* (2006). Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus, varient entre 0.65 – 0.7.

Pour ce qui est de la qualité de l'eau, l'étude répond partiellement aux objectifs de départ. Suite aux résultats d'analyse préliminaire, seuls les concentrations de quelques métaux traces ont pu être retrouvés et analysées dans le site d'étude. Dans le cas du BPA et des molécules pharmaceutiques, les concentrations dans les échantillons de l'effluent de la STEP, de l'eau de surface et des sédiments étaient inférieures à leurs limites de quantification. Les concentrations de BPA et des pharmaceutiques dans les échantillons analysés n'ont pas pu être définies car elles étaient inférieures à leurs limites de quantification, évaluées respectivement à 3.5ppb et 10ppt. Seul l'ibuprofène a été retrouvé avec une concentration de 10ppt dans l'effluent de la STEP. Pour ce qui est des métaux traces, les concentrations respectives du Mn, V et Fe étaient de 12.9ppb, 0.15ppb et 1303ppb dans l'effluent de la STEP et de  $3.3 \pm 0.6$ ppb,  $0.06 \pm 0.04$ ppb,  $381 \pm 65$ ppb dans l'eau de surface. Les concentrations du Pb et du Mo dans l'effluent et dans l'eau de surface se sont avérées inférieures à leurs LDQ. Dans les sédiments, seuls le Mn et le Fe ont été retrouvés avec des concentrations de  $2261 \pm 967$  mg/kg et de  $15664 \pm 6040$  mg/kg respectivement.

Les résultats d'analyse montrent que les concentrations de Mn dans les sédiments sont 2 fois plus élevées que les critères de qualité et que les concentrations de Fe dans l'eau de surface sont plus élevées que les critères de qualité de l'eau de surface, ce qui nécessiterait un suivi pour en expliquer les origines et en évaluer les risques éventuels. Le Mn a été retenu pour la modélisation de qualité car il se retrouvait dans l'eau de surface et dans les sédiments en quantité non négligeable comparativement aux critères de qualité établis par le MDDEFP et Environnement Canada (2007). Les erreurs relatives moyennes sur les concentrations de Mn dans l'eau de surface et dans les sédiments, respectivement de 7.4 % ( $R^2 = 0.95$ ) et de 16.10 % ( $R^2 = 0.88$ ), indiquent l'existence d'une bonne concordance entre les résultats de modélisation de qualité et ceux observés *in situ* et permettent de valider l'approche utilisée. Cette approche consistait à simuler le transport du Mn par l'intermédiaire du Pb, en se basant sur le fait que leur

comportement est similaire d'un point de vue transport et spéciation chimique (Bougriet *et al.*, 1992; Schnoor, 1996; Hargé *et al.*, 1997; Luoma *et al.*, 2008). Par contre, il est important de signaler qu'une surestimation systématique des concentrations de Mn a été observée globalement lors de la modélisation du transport dans les sédiments qui pourrait être liée au coefficient de la charge diffuse utilisé. Celui-ci a été adopté à partir de la valeur suggérée par défaut dans le modèle. Il serait mieux de le caler et de le valider avec une autre série de données ou de l'évaluer en fonction des conditions propres au site d'étude. Les résultats schématiques permettent d'avoir un aperçu sur la distribution spatiale du Mn dans le bief étudié et montrent que la modélisation pourraient servir à répondre au besoin de surveiller et contrôler leur rejet dans les eaux réceptrices situées en aval des STEP souligné par les agences de protection de la santé publique et de l'environnement (Yang *et al.*, 2006 ; Santé Canada, 2008 et 2009 ; Coons, 2010).

Même si les concentrations de BPA et de la plupart des pharmaceutiques n'ont pas pu être quantifiées, de petits pics ont été souvent détectés lors des analyses avec l'UPLC/MS-MS. Il serait intéressant de songer à raffiner la méthode d'analyse du BPA soit par lyophilisation des échantillons ou dérivation de molécules pour les études à venir, surtout que les limites de quantification s'avéraient parfois élevées comparativement aux valeurs retrouvées dans la littérature. Il faudrait aussi analyser leurs métabolites qui sont parfois plus persistants et plus problématiques dans l'environnement. D'autre part même si les concentrations des métaux traces Pb, Mo et V sont inférieures aux critères de qualité d'eau du MDDFEP, ils nécessiteraient toujours un suivi, surtout qu'il existe encore des incertitudes associées à leur risques environnementaux (Janssen *et al.*, 2000). Il est important de tenir en compte l'impact que pourraient avoir les mois pendant lesquels l'étude a été menée (juillet à Novembre). Ces mois correspondent aux périodes où la plupart des études, portant sur la variabilité selon les saisons, ont observé des faibles concentrations pour les contaminants visés (Gobeil *et al.*, 2005; Niima *et al.*, 2005; Daneshvar *et al.*, 2010). Dans le cadre de cette étude, la période de la collecte de données a été choisie en fonction de la facilité qu'elle offrait pour accéder et échantillonner sur le site (les déplacements et le transport des équipements se faisaient essentiellement à la marche dans le bief). Il serait nécessaire de faire des analyses pour d'autres périodes, comme en hiver et voir s'il y a plus de contamination. Il serait aussi intéressant de raffiner le maillage, pour améliorer l'interpolation de la bathymétrie du lit et voir à quel point l'erreur relative moyenne lors de la modélisation hydrodynamique peut être réduite. Une modélisation en 3D serait intéressante afin d'illustrer l'effet des courants secondaires dans la courbe du bief et aussi pour voir leurs effets sur le transport de polluants. Le modèle pourrait aussi être utilisé pour explorer de manière approfondie d'autres aspects du transport tels que les concentrations présentes dans les différentes phases incluses dans le modèle (algues, matières décomposées, macrophytes, etc.), les processus d'adsorption et de remise en suspension et le transport à long terme.

Notons que les hypothèses de départ n'ont pu être justifiées que partiellement car les substances visées au départ n'ont pas pu tous être retrouvées sur le site d'étude. Ces hypothèses stipulaient que le transport des polluants émergents et des métaux traces se ferait par adsorption-désorption

et/ou remise en suspension et que le transport et le devenir des substances visés dans un cours d'eau pourraient être simulé par un modèle hydrodynamique-environnemental intégrant les processus de transport de micropolluants organiques persistants et de métaux traces. Quoique pour le cas des métaux traces, la modélisation du transport du Mn réalisée permet de valider le choix du modèle hydrodynamique-environnemental (Delft2d3d) et la méthodologie de recherche et de vérifier les hypothèses de départ pour le cas du Mn.

## 8 Bibliographie

- Aoki, Y. (2001). Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, and polychlorinated dibenzofurans as endocrine disrupters - What we have learned from Yusho disease. *Environmental research*, volume 86, numéro 1, p. 2-11.
- American Public Health Association (APHA), Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (1915). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 2). American Public Health Association.
- Bates, P. D., Lane, S. N., & Ferguson, R. I. (2005). *Computational fluid dynamics : applications in environmental hydraulics*. J. Wiley.
- Behera, S. K., Kim, H. W., Oh, J. E., & Park, H. S. (2011). Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Science of the Total Environment*, 409(20), 4351-4360.
- Blanckaert, K., & De Vriend, H. J. (2004). Secondary flow in sharp open-channel bends. *Journal of Fluid Mechanics*, 498(1), 353-380.
- Boughriet, A., Ouddane, B., Fischer, J. C., Wartel, M., & Leman, G. (1992). Variability of dissolved Mn and Zn in the Seine estuary and chemical speciation of these metals in suspended matter. *Water Research*, 26(10), 1359-1378.
- Boyes, W. K. (2010). Essentiality, toxicity, and uncertainty in the risk assessment of manganese. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 73(2-3), 159-165.
- Cabana, H., Jones, J. P., & Agathos, S. N. (2007). Preparation and characterization of cross-linked laccase aggregates and their application to the elimination of endocrine disrupting chemicals. *Journal of Biotechnology*, 132(1), 23-31.
- Chanson, H. (2004). *Environmental hydraulics for open channel flows*. Butterworth-Heinemann. ISBN: 0 7506 6165 8
- Colborn, T., Vom Saal, F. S. et Soto, A. M. (1993). Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental health perspectives*, volume 101, numéro 5, p. 378-384.
- Connolly, J., P., Zahakos, H., A., Benaman, J., Ziegler, C., K., Rhea, J., R. et Russell, K. (2000). A model of PCB fate in the Upper Hudson River. *Environmental Science and Technology*, volume 34, numéro 19, p. 4076-4087.

- Cooper, E. R., Siewicki, T. C., & Phillips, K. (2008). Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Science of the Total Environment*, 398(1), 26-33.
- Cossa, D., Pham, T. T., Rondeau, B., Quémérais, B., Proulx, S., & Surette, C. (1998). Bilan Massique des Contaminants Chimiques dans le Fleuve Saint-Laurent; Environment Canada, Quebec Region. *Environmental Conservation, St. Lawrence Centre. Scientific and technical report. ST-163. 258pp.*
- Cox, B. A. (2003). A review of currently available in-stream water-quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. *Science of the total environment*, 314, 335-377.
- Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., Prévost, M., & Weyhenmeyer, G. A. (2010). Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river–lake system. *Chemosphere*, 80(3), 301-309.
- Delgado, L. F., Charles, P., Glucina, K., & Morlay, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Science of the Total Environment*, 435, 509-525.
- Delft3D-FLOW, Deltares (2011). Simulation of multi-dimensional hydrodynamic flows and transport phenomena, including sediments User's Manual. WL | Delft Hydraulics, Delft, The Netherlands, 3.15 editions.
- Delft3D-WAQ, Deltares (2011). Versatile water quality modelling in 1D, 2D or 3D systems including physical, (bio)chemical and biological processes User's Manual. WL | Delft Hydraulics, Delft, The Netherlands, 4.03 editions.
- Duan, J. G. (2005). Two-dimensional model simulation of flow field around bridge piers. In *Impacts of Global Climate Change* (pp. 1-12). ASCE.
- Environnement Canada (2002). Guide d'échantillonnage des sédiments du Saint-Laurent pour les projets de dragage et de génie maritime. Volume 2 : Manuel du praticien de terrain.
- Environnement Canada et ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec (2007). *Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec et cadres d'application : prévention, dragage et restauration*. 39 pages.



- Eriksson, J., Rahm, S., Green, N., Bergman, A. et Jakobsson, E. (2004). Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water. *Chemosphere*, volume 54, numéro 1, p. 117-126.
- Falconer, R. A., Lin, B., Rauen, W. B., Stapleton, C. M., & Kay, D. (2012). Modelling bacteria and trace metal fluxes in estuarine basins. *Environmental Fluid Mechanics: Memorial Volume in Honour of Prof. Gerhard H. Jirka*, 417.
- Fischer, H. B. (1979). *Mixing in inland and coastal waters*. Academic press. ISBN 9780122581502
- Fukazawa, Hitoshi, et al. "Identification and quantification of chlorinated bisphenol A in wastewater from wastepaper recycling plants." *Chemosphere* 44.5 (2001): 973-979.
- Gao, P., Munir, M., & Xagorarakis, I. (2012). Correlation of tetracycline and sulfonamide antibiotics with corresponding resistance genes and resistant bacteria in a conventional municipal wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 421, 173-183.
- Giesy Jr, J. P., & Wiener, J. G. (1977). Frequency distributions of trace metal concentrations in five freshwater fishes. *Transactions of the American Fisheries Society*, 106(4), 393-403.
- Gobeil, C., Rondeau, B., & Beaudin, L. (2005). Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence River. *Environmental science & technology*, 39(2), 456-464.
- Gross, B., Montgomery-Brown, J., Naumann, A., & Reinhard, M. (2004). Occurrence and fate of pharmaceuticals and alkylphenol ethoxylate metabolites in an effluent-dominated river and wetland. *Environmental toxicology and chemistry*, 23(9), 2074-2083.
- Grund, S., Higley, E., Schönenberger, R., Suter, M. J., Giesy, J. P., Braunbeck, T., Hecker, M. et Hollert, H. (2011). The endocrine disrupting potential of sediments from the Upper Danube River (Germany) as revealed by in vitro bioassays and chemical analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, volume 18, numéro 3, p. 446-460.
- Haighton, L., A., Hlywka, J., J., Doull, J., Kroes, R., Lynch, B., S., Munro, I., C. (2003). An evaluation of the possible carcinogenicity of bisphenol A to humans. *Regul Toxicol Pharmacol*; volume 35, p. 238-254
- Halden, R., U. (2010). *Plastics and health risks*. p. 179.
- Hargé, J. C. (1997). *Spéciation comparée du zinc, du plomb et du manganèse dans des sols contaminés* (Doctoral dissertation).

- Hart, B. T. (1982). Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrobiologia*, 91(1), 299-313.
- Holly, F., Jardin, P. et Antemi, E. (1990). POLDER program for the simulation of the dispersion of a pollutant in a river. *Houille Blanche*, volume 45, numéro 3-4, p. 219-223.
- Howe, P. D., Malcolm, H. M., & Dobson, S. (2004). Manganese and its compounds: environmental aspects. *Concise international chemical assessment document*.
- Hu, K., Ding, P., Wang, Z., & Yang, S. (2009). A 2D/3D hydrodynamic and sediment transport model for the Yangtze Estuary, China. *Journal of Marine Systems*, 77(1), 114-136.
- Ike, M., Jin, C., S. et Fujita, M. (2000). Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment. *Water Science and Technology*, 42(7-8), 31-38.
- Janssen, C. R., Heijerick, D. G., De Schamphelaere, K. A. C., & Allen, H. E. (2003). Environmental risk assessment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment international*, 28(8), 793-800.
- Janssen, C. R., Schamphelaere, K. D., Heijerick, D., Muysen, B., Lock, K., Bossuyt & Sprang, P. V. (2000). Uncertainties in the environmental risk assessment of metals. *Human and Ecological Risk Assessment*, 6(6), 1003-1018.
- Kashefipour, S. M., & Roshanfekr, A. (2012). Numerical Modelling of Heavy Metals Transport Processes in Riverine Basins. *Numerical Modelling*, 6(2), 66-69.
- Kavcar, P., Sofuoglu, A., & Sofuoglu, S. C. (2009). A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway. *International journal of hygiene and environmental health*, 212(2), 216-227.
- Klecka, G., M., Gonsior, S., J., West, R., J., Goodwin, P., A. et Markham, D., A. (2001). Biodegradation of bisphenol a in aquatic environments: River die-away. *Environmental Toxicology and Chemistry*, volume 20, numéro 12, p. 2725-2735
- Kolpin, D., W., Furlong, E., T., Meyer, M., T., Thurman, E., M., Zaugg, S., D., Barber, L., B. et Buxton, H., T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, volume 36, numéro 6, p. 1202-1211.
- Lacey, R. W., & Millar, R. G. (2004). Reach scale hydraulic assessment of instream salmonid habitat restoration. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 40(6), 1631-1644.

- Lacey, R. W., Legendre, P., & Roy, A. G. (2007). Spatial-scale partitioning of in situ turbulent flow data over a pebble cluster in a gravel-bed river. *Water resources research*, 43(3).
- Lane, S., N. (1998). Hydraulic modelling in hydrology and geomorphology: a review of high resolution approaches. *Hydrological Processes*, volume 12, numéro 8, p. 1131-1150.
- Liu, H., Zhao, H., Quan, X., Zhang, Y. et Chen, S. (2009). Formation of chlorinated intermediate from bisphenol A in surface saline water under simulated solar light irradiation. *Environmental Science and Technology*, volume 43, numéro 20, p. 7712-7717.
- Luoma, S. N., Rainbow, P. S., & Luoma, S. (2008). *Metal contamination in aquatic environments: science and lateral management*. Cambridge University Press.
- Maria C., Maria G. (2008). Prediction of dispersion and bioaccumulation of chlorinated benzene pollutants in a river section for a low level of discharge. *Revista de Chimie*, 59(10), 1122-1131
- Markey, C., M., Rubin, B., S., Soto, A., M. et Sonnenschein, C. (2002). Endocrine disruptors: from Wingspread to environmental developmental biology. *The Journal of steroid biochemistry and molecular biology*, volume 83, numéro 1-5, p. 235-244.
- McLaren, J. W., Mykytiuk, A. P., Willie, S. N., & Berman, S. S. (1985). Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. *Analytical Chemistry*, 57(14), 2907-2911.
- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs (MDDEFP).s.d. *Critères de qualité de l'eau de surface*. En ligne. <[http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres\\_eau/index.asp](http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/criteres_eau/index.asp)>. Consulté le 20 mai 2013.
- Morel, F., & Hering, J. G. (1993). *Principles and applications of aquatic chemistry* (p. 588). New York etc: Wiley.
- Örs, H. et Yilmaz, S., L. (2004). Finite element simulation of the contaminant transport in the Istanbul strait. *Houille Blanche*, numéro 1, p. 78-82.
- Papanicolaou, A., N., Elhakeem, M., Krallis, G., Prakash, S. et Edinger, J. (2008). Sediment transport modeling review - Current and future developments. *Journal of Hydraulic Engineering*, volume 134, numéro 1, p. 1-14.
- Park, R. M., Schulte, P. A., Bowman, J. D., Walker, J. T., Bondy, S. C., Yost, M. G., Touchstone, J. A., & Dosemeci, M. (2005). Potential occupational risks for neurodegenerative diseases. *American journal of industrial medicine*, 48(1), 63-77.

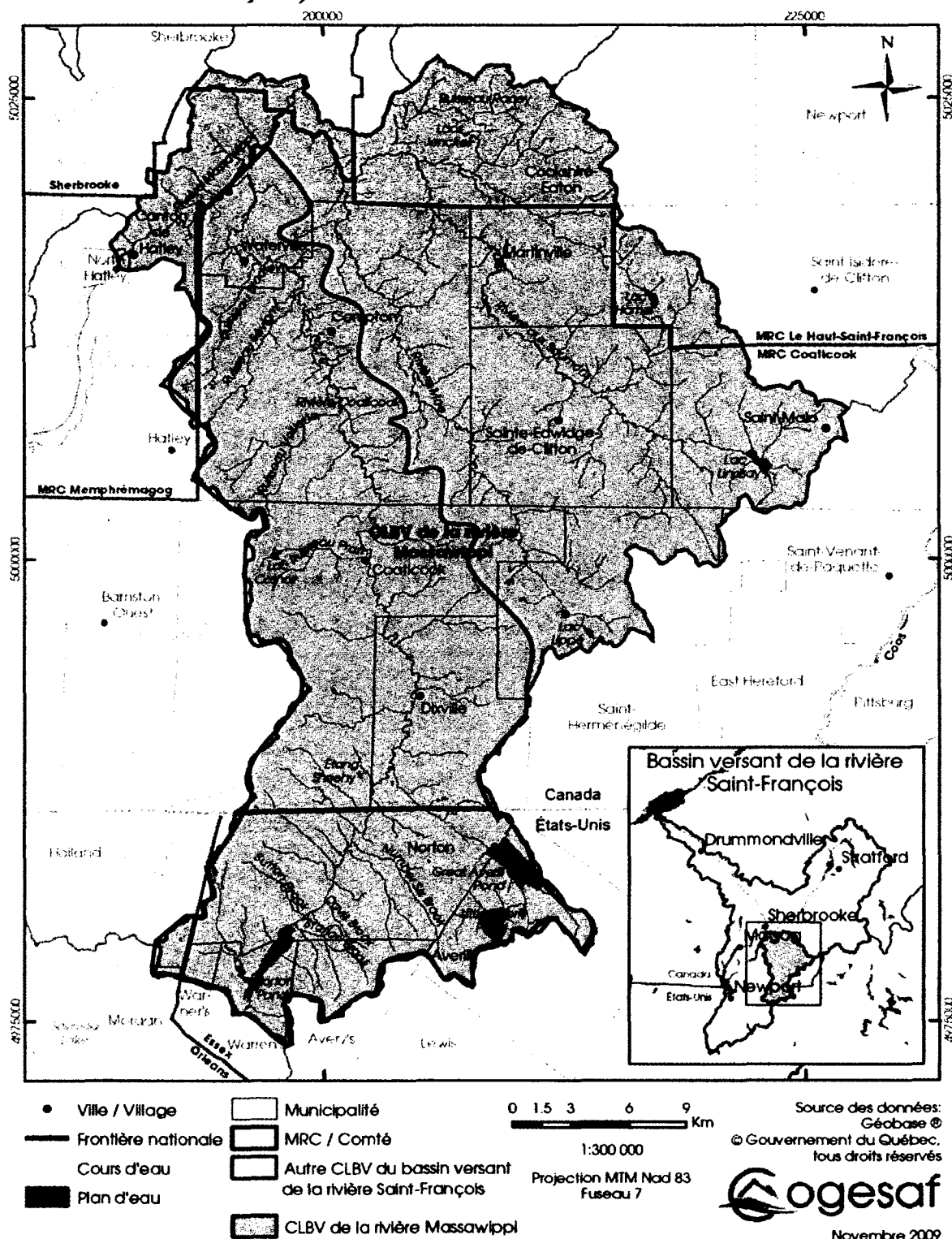
- Pasternack, G. B., Gilbert, A. T., Wheaton, J. M., & Buckland, E. M. (2006). Error propagation for velocity and shear stress prediction using 2D models for environmental management. *Journal of Hydrology*, 328(1), 227-241.
- Pastor, A., Vazquez, E., Ciscar, R., & De la Guardia, M. (1997). Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments. *Analytica Chimica Acta*, 344(3), 241-249.
- Peng, X., Wang, Z., Yang, C., Chen, F., & Mai, B. (2006). Simultaneous determination of endocrine-disrupting phenols and steroid estrogens in sediment by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography A*, 1116(1), 51-56.
- Rauch, W., Henze, M., Koncsos, L., Reichert, P., Shanahan, P., Somlyódy, L., & Vanrolleghem, P. (1998). River water quality modelling: I. State of the art. *Water Science & Technology*, 38(11), 237-244.
- Robert J. Kee, Michael E. Coltrin, Petre Glarborg. (2003). Chemically Reacting Flow: Theory and Practice. *John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN: 0-471-26179-3
- Robinson, B., J. et Hellou, J. (2009). Biodegradation of endocrine disrupting compounds in harbour seawater and sediments. *Science of the Total Environment*, volume 407, numéro 21, p. 5713-5718.
- Roshanfekr, A., Kashefipour, S., & Jafarzadeh, N. (2008). Numerical modelling of heavy metals for riverine systems using a new approach to the source term in the ADE. *Journal of Hydroinformatics*, 10(3), 245-255.
- Sakamoto, H., Shoji, S. et Kaneko, H. (2007). Leaching characteristics of bisphenol A from epoxy-resin pavement materials. *Toxicological and Environmental Chemistry*, volume 89, numéro 2, p. 191-203.
- Santé Canada (2008). Approche de gestion des risques proposée pour le Phénol, 4,4'-(1-méthyléthylidène) bis (BisphénolA). Numéro de registre du Chemical Abstracts Service (NE CAS) 80-05-7, <http://www.ec.gc.ca/ese-ees/>
- Schnoor, J. L. (1996). *Environmental modeling: fate and transport of pollutants in water, air, and soil*. New York: Wiley.
- Scippo, M., Argiris, C., Van De Weerd, C., Muller, M., Willemsen, P., Martial, J. et Maghuin-Rogister, G. (2004). Recombinant human estrogen, androgen and progesterone receptors for detection of potential endocrine disruptors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, volume 378, numéro 3, p. 664-669.

- Shala, L., & Foster, G. D. (2010). Surface water concentrations and loading budgets of pharmaceuticals and other domestic-use chemicals in an urban watershed (Washington, DC, USA). *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(3), 551-561.
- Sharma, V., K., Anquandah, G., A., K., Yngard, R., A., Kim, H., Fekete, J., Bouzek, K., Ray, A. K. et Golovko, D. (2009). Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, volume 44, numéro 5, p. 423-442.
- Shiller, A. M., & Boyle, E. A. (1987). Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochimica et cosmochimica acta*, 51(12), 3273-3277.
- Sun, K., Gao, B., Zhang, Z., Zhang, G., Liu, X., Zhao, Y. et Xing, B. (2010). Sorption of endocrine disrupting chemicals by condensed organic matter in soils and sediments. *Chemosphere*, volume 80, numéro 7, p. 709-715.
- Tabata, A., Watanabe, N., Yamamoto, I., Ohnishi, Y., Itoh, M., Kamel, T., Magara, Y. et Terao, Y. (2004). The effect of bisphenol A and chlorinated derivatives of bisphenol A on the level of serum vitellogenin in Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Water Science and Technology*, volume 50, numéro 5, p. 125-132
- Tarin, D. (1972). Tissue interactions in morphogenesis, morphostasis and carcinogenesis. *Journal of theoretical biology*, volume 34, numéro 1, p. 61-72.
- Thomas, J., M. (1958). High-temperature epoxy resins for reinforced plastics. *Society of Plastics Engineers -- Journal*, volume 14, numéro 5, p. 39-40.
- Tian, Shimin, and Zhaoyin Wang. "Bimodal Sediment Distribution and Its Relation with the River Ecology in the Dadu River Basin." *Advances in Water Resources and Hydraulic Engineering* (2009): 1049-1054.
- Tsai, W. (2006). Human health risk on environmental exposure to bisphenol-A: A review. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, volume 24, numéro 2, p. 225-255.
- Vandenberg, L., N., Maffini, M. V., Sonnenschein, C., Rubin, B. S. et Soto, A. M. (2009). Bisphenol-a and the great divide: A review of controversies in the field of endocrine disruption. *Endocrine reviews*, volume 30, numéro 1, p. 75-95.

- van Vuuren, B., Van Heerden, H. J., Becker, P. J., Zinzen, E., & Meeusen, R. (2007). Lower back problems and work-related risks in a South African manganese factory. *Journal of occupational rehabilitation*, 17(2), 199-211.
- Verlicchi, P., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. *Science of the Total Environment*, 429, 123-155.
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T., & Kronberg, L. (2005). Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water. *Environmental science & technology*, 39(21), 8220-8226.
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C. et Grenier-Loustalot, M. (2009). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, p. 1-12.
- Wille, K., De Brabander, H. F., Vanhaecke, L., De Wulf, E., Van Caeter, P., & Janssen, C. R. (2012). Coupled chromatographic and mass-spectrometric techniques for the analysis of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 35, 87-108.
- WL| Delft Hydraulics, 1993c. Omgaan met risico's voor mariene ecosystemen (RISMARE). Research report T537.40, WL| Delft Hydraulics, Delft, The Netherlands. (en Dutch).
- Wu, Y., Falconer, R. A. & Lin, B. (2005). Modelling trace metal concentration distributions in estuarine waters. *J. Estuarine, Coastal Shelf Sci.* 64, 699–709.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H. et Nakasugi, O. (2001). Bisphenol-A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, volume 42, numéro 4, p. 415-418.
- Yang, M., Park, M., S. et Lee, H., S. (2006). Endocrine disrupting chemicals: Human exposure and health risks. *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, volume 24, numéro 2, p. 183-224.
- Zeng, G., Zhang, C., Huang, G., Yu, J., Wang, Q., Li, J., Xi, B. et Liu, H. (2006). Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere*, volume 65, numéro 9, p. 1490-1499.

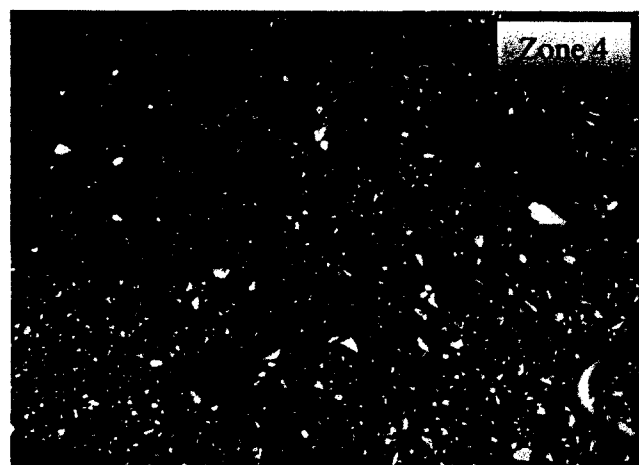
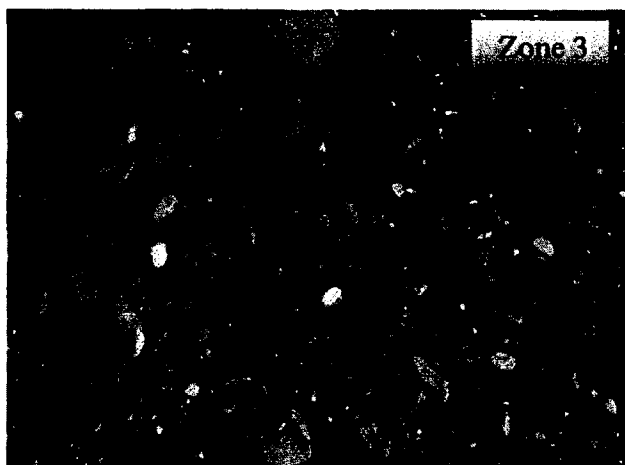
## **Annexes**

## Annexe A- Bassin versant de la rivière Coaticook (intégré dans celui de la Saint-François)





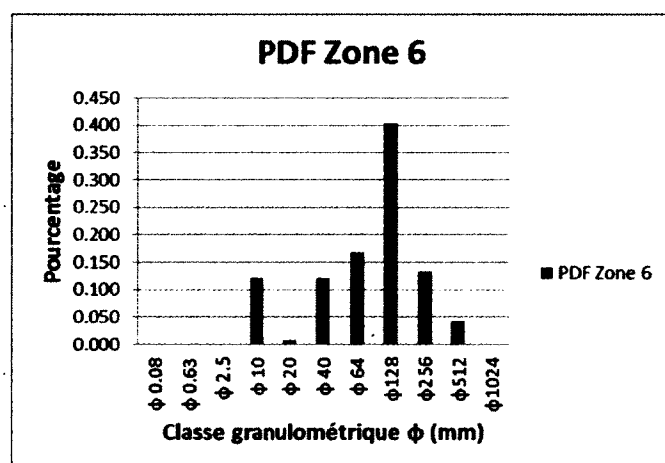
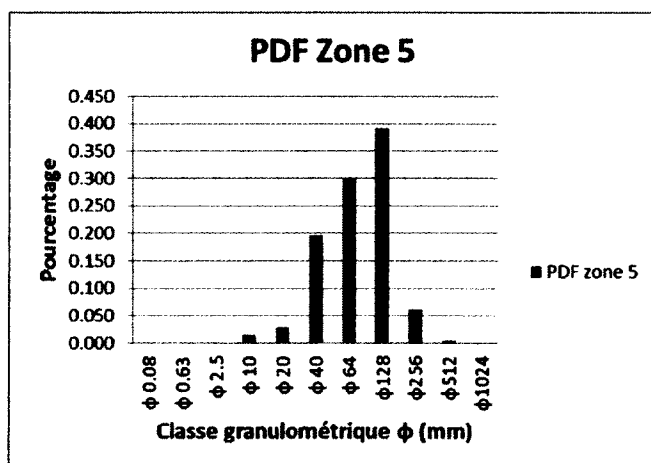
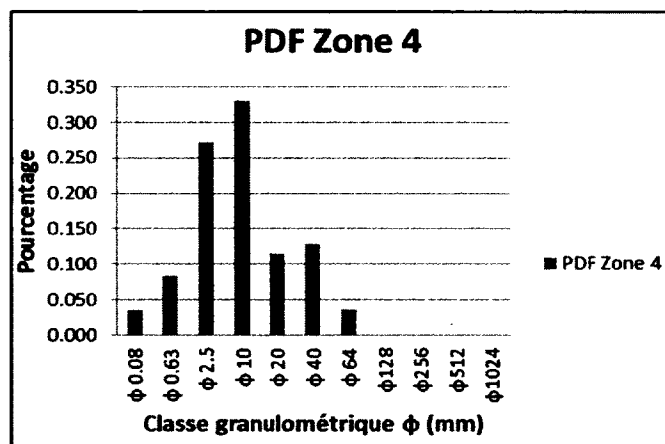
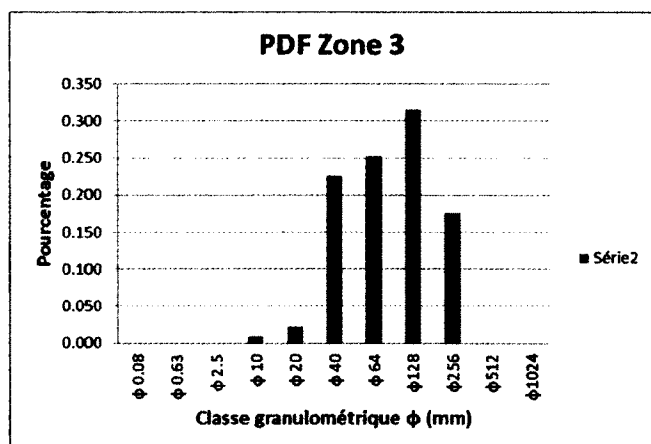
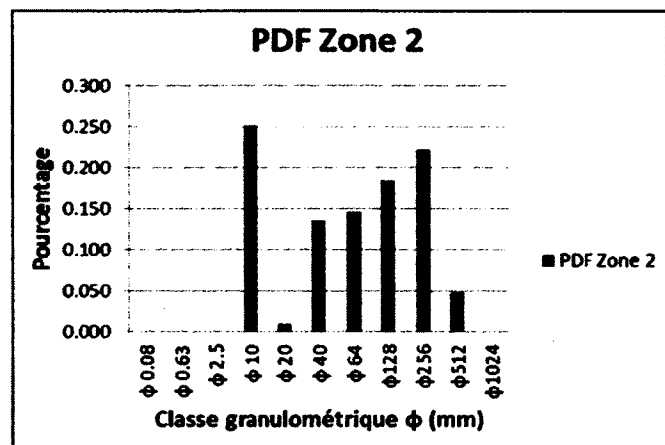
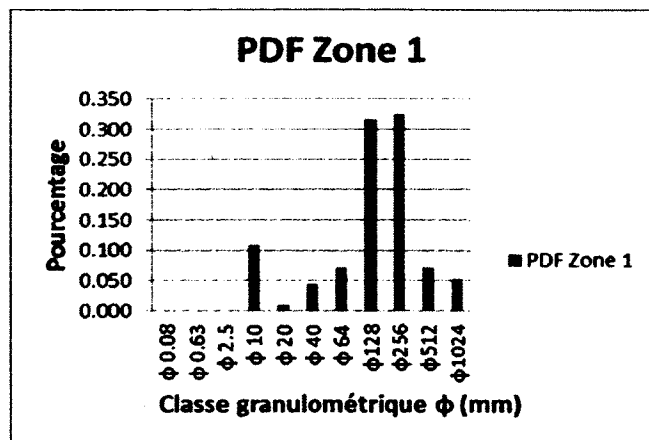
## **Annexe B- Photos et répartition granulométrique des sédiments dans les zones étudiées**



	Classe (mm)	Quantité par classe	Quantité cumulée	Pourcentage	Pourcentage Cumulé
Zone 1	Sable	12	12	0.108	0.108
	20	1	13	0.009	0.117
	40	5	18	0.045	0.162
	64	8	26	0.072	0.234
	128	35	61	0.315	0.550
	256	36	97	0.324	0.874
	512	8	105	0.072	0.946
	1024	6	111	0.054	1.000
Zone 2	Sable	26	26	0.252	0.252
	20	1	27	0.010	0.262
	40	14	41	0.136	0.398
	64	15	56	0.146	0.544
	128	19	75	0.184	0.728
	256	23	98	0.223	0.951
	512	5	103	0.049	1.000
Zone 3	10	2	2	0.009	0.009
	20	5	7	0.023	0.032
	40	50	57	0.225	0.257
	64	56	113	0.252	0.509
	128	70	183	0.315	0.824
	256	39	222	0.176	1.000
Zone 4	0.08	412.630 g	412.630 g	0.034	0.034
	0.63	1010.754 g	1423.384 g	0.084	0.118
	2.5	3288.216 g	4711.600 g	0.272	0.390
	10	3988.053 g	8699.653 g	0.330	0.720
	20	1390.400 g	10090.053 g	0.115	0.836
	40	1555.000 g	11645.053 g	0.129	0.964
	64	430.100 g	12075.153 g	0.036	1.000
Zone 5	Sable	3	3	0.014	0.014
	20	6	9	0.029	0.043
	40	41	50	0.196	0.239
	64	63	113	0.301	0.541
	128	82	195	0.392	0.933
	256	13	208	0.062	0.995
	512	1	209	0.005	1.000

Zone 6	Sable	31	31	0.122	0.122
	20	2	33	0.008	0.129
	40	31	64	0.122	0.251
	64	43	107	0.169	0.420
	128	103	210	0.404	0.824
	256	34	244	0.133	0.957
	512	11	255	0.043	1.000

## Annexe C- Courbes PDF des zones étudiées



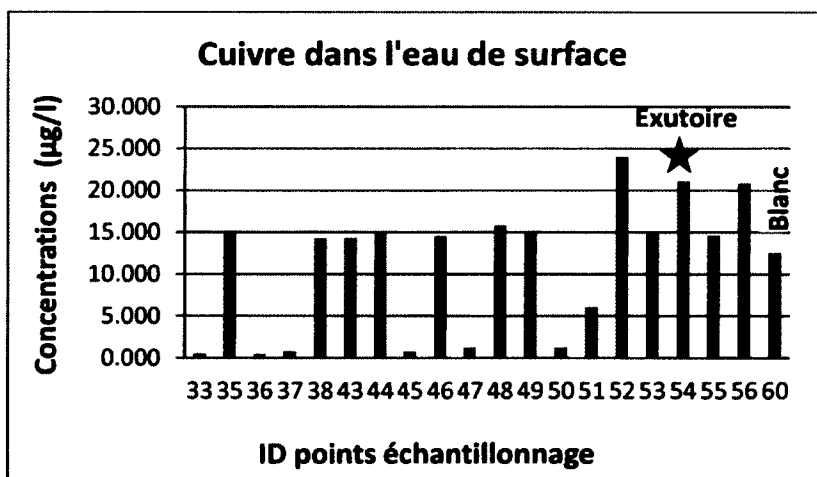
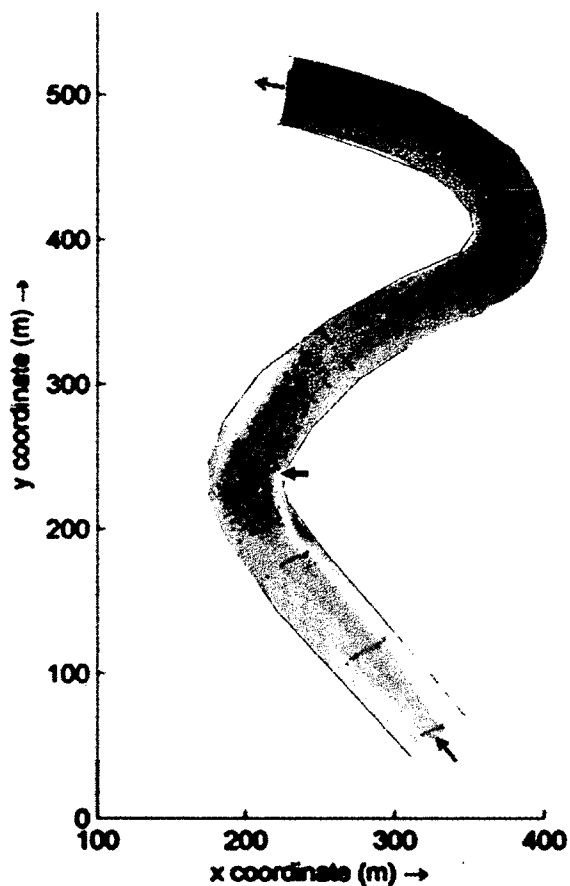
Données tabulées utilisées pour tracer les courbes PDF						
φ diamètre	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6
	Pourcentage	Pourcentage	Pourcentage	Pourcentage	Pourcentage	Pourcentage
φ 0.08	0	0	0	0.0342	0	0
φ 0.63	0	0	0	0.0837	0	0
φ 2.5	0	0	0	0.2723	0	0
φ 10	0.1081	0.2524	0.0090	0.3303	0.0144	0.1216
φ 20	0.0090	0.0097	0.0225	0.1151	0.0287	0.0078
φ 40	0.0450	0.1359	0.2252	0.1288	0.1962	0.1216
φ 64	0.0721	0.1456	0.2523	0.0356	0.3014	0.1686
φ128	0.3153	0.1845	0.3153	0	0.3923	0.4039
φ256	0.3243	0.2233	0.1757	0	0.0622	0.1333
φ512	0.0721	0.0485	0	0	0.0048	0.0431
φ1024	0.0541	0	0	0	0	0

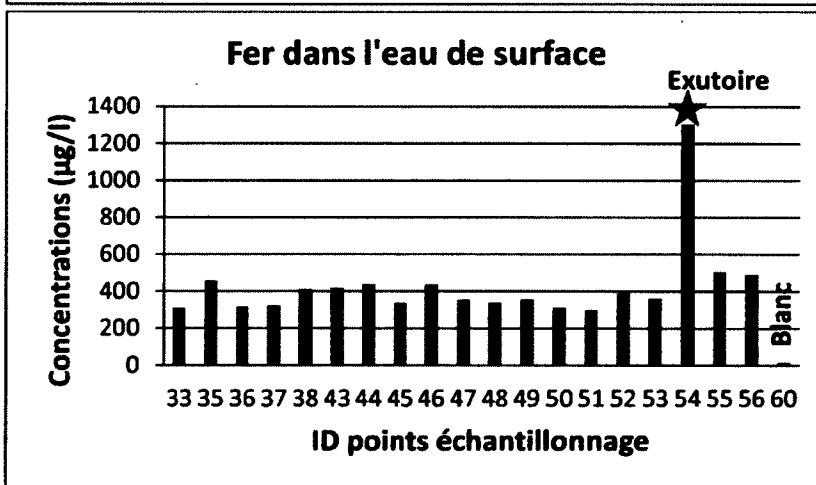
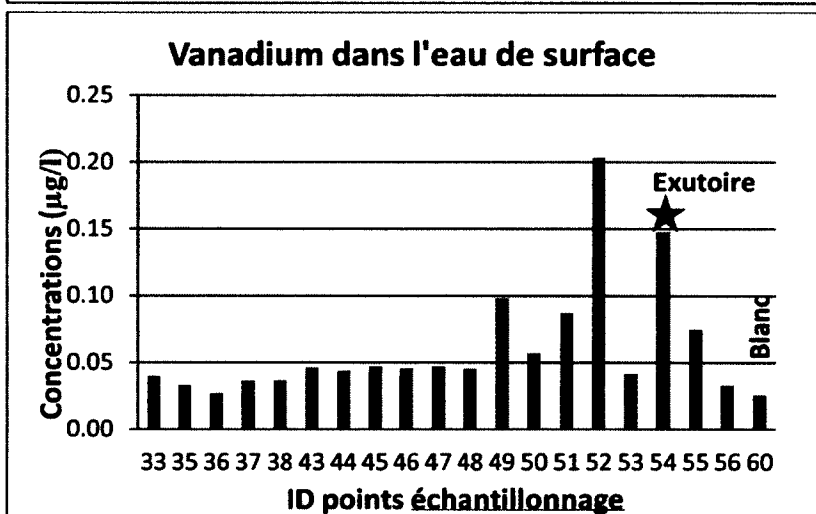
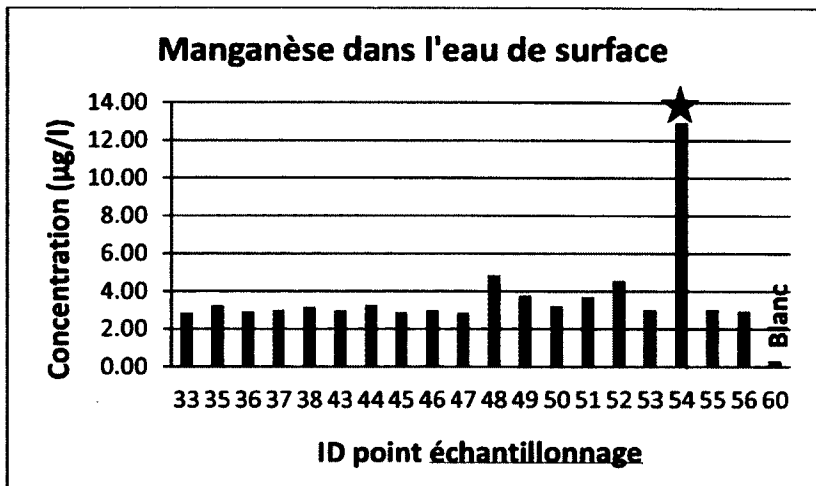
## Annexe D- Débits mesurés *in situ* pour caler et valider le modèle

ID - segment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Largeur du segment (m)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Profondeur eau (m)	0.6	0.45	0.44	0.48	0.6	0.6	0.42	0.32	0.27	0.17	0.09
Vitesse moyenne (m/s)	0.32	0.67	0.94	0.71	0.84	0.82	0.71	0.47	0.32	0.33	0.02
Débit par segment $q_i$ (m <sup>3</sup> /s)	0.384	0.603	0.827	0.682	1.008	0.984	0.596	0.301	0.173	0.112	0.004
Débit total $Q_i$ (m <sup>3</sup> /s)	5.674 m <sup>3</sup> /s (pour caler le modèle)										

ID - segment	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Largeur du segment (m)	1.3	0.8	1.2	1.1	1	1	1	1	1	1	17.7
Profondeur eau (m)	0.12	0.32	0.28	0.41	0.52	0.74	0.68	0.72	0.52	0	0
Vitesse moyenne (m/s)	0.08	0.7	0.55	0.68	0.94	1.21	1.07	0.73	0.87	0	0
Débit par segment $q_i$ (m <sup>3</sup> /s)	0.012	0.179	0.185	0.307	0.489	0.895	0.728	0.526	0.452	0	0
Débit total $Q_i$ (m <sup>3</sup> /s)	3.77 m <sup>3</sup> /s (pour valider le modèle)										

## Annexe E- Résultats d'analyse des métaux traces dans l'eau de surface



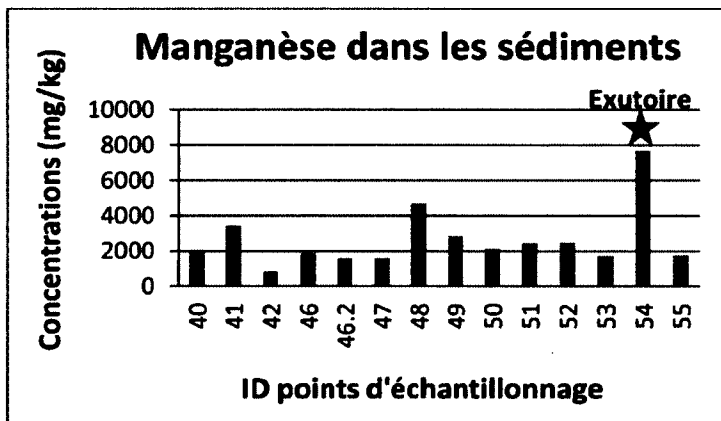
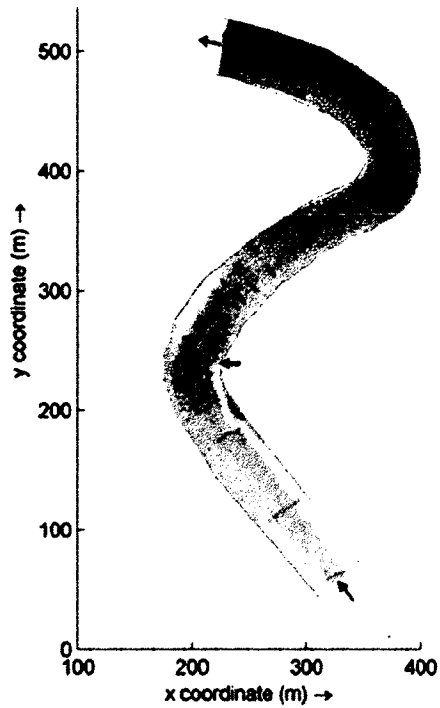


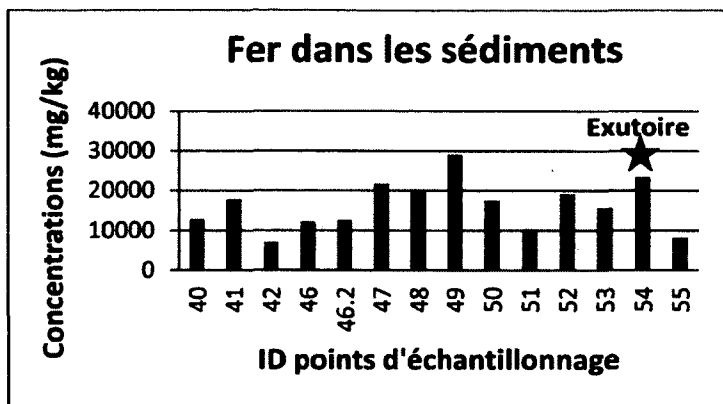


ID points d'échantillonnage*	Coordonnée X	Coordonnée Y	Cu (ppb)	Mn (ppb)	Mo (ppb)	Fe (ppb)
33 (aval)	277.850	505.787	0.534	2.860	0.034	0.040
35	297.240	498.137	15.167	3.233	0.085	0.033
36	303.793	501.102	0.471	2.920	0.026	0.027
37	332.238	472.129	0.803	2.993	0.058	0.036
38	335.360	464.887	14.267	3.140	0.047	0.037
43	358.244	427.467	14.333	2.990	0.065	0.046
44	364.729	420.744	14.967	3.267	0.092	0.044
45	313.988	370.247	0.758	2.893	0.053	0.047
46	299.019	365.040	14.500	2.997	0.066	0.046
47	308.688	342.594	1.277	2.853	0.053	0.047
48	248.997	303.611	15.800	4.837	0.114	0.045
49	229.695	302.498	14.850	3.767	0.085	0.098
50	225.134	267.455	1.260	3.220	0.064	0.057
51	194.377	237.030	6.043	3.694	0.101	0.087
52	218.513	247.326	24.000	4.563	1.540	0.203
53	211.192	229.784	14.767	3.020	0.190	0.041
54 (exutoire)	230.160	242.312	21.100	12.933	0.318	0.148
55	269.263	175.078	14.633	3.027	1.282	0.075
56 (amont)	253.367	169.453	20.833	2.953	0.124	0.033
Moyenne (ppb)			11.148	3.625	0.225	0.061
Écart-type (ppb)			7.764	2.352	0.413	0.044

(\*) Les points d'échantillonnage dans le tableau correspondent aux points en jaune sur la figure qui précède le tableau avec le point 33 le plus en aval et le point 56 le plus en amont.

## Annexe F- Résultats d'analyse des métaux traces dans les sédiments





ID point d'échantillonnage*	Coordonnée X	Coordonnée Y	Teneur en eau (%)	Fer (mg/kg)	Mn (mg/kg)
40 (aval)	348.8	451.0	25.6	12854.6	2063.0
41	349.1	439.7	40.2	17839.5	3442.0
42	354.9	430.4	35.1	6990.9	845.5
46-1	299.0	365.0	12.7	12584.5	1590.0
47	308.7	342.6	31.3	21729.7	1597.6
48	249.0	303.6	36.0	19568.5	4666.9
49	229.7	302.5	48.9	29006.1	2833.7
50	225.1	267.5	33.5	17511.7	2114.3
51	194.4	237.0	38.0	10384.7	2441.8
52	218.5	247.3	31.4	19052.1	2471.1
53	211.2	229.8	32.8	15700.6	1719.3
54 (exutoire)	230.2	242.3	30.4	23441.6	7667.4
55 (amont)	269.3	175.1	36.5	8208.8	1754.1
Moyenne (mg/kg)			aucun	16219.09	2647.15
Écart-type (mg/kg)			aucun	6164.07	1718.69

(\*) Les points d'échantillonnage dans le tableau correspondent aux points en jaune sur la figure qui précède le tableau avec le point 40 le plus en aval et le point 55 le plus en amont

## Annexe G- Résultats du calage du modèle hydrodynamique

Point	Coordonnée X	Coordonnée Y	Hauteur d'eau observée	Hauteur d'eau modélisée	Erreur relative point par	Données aberrantes*
223	247.0111	512.3935	0.62	0.39	0.37	
224	249.922	509.8376	0.56	0.51	0.09	
225	279.4214	505.3788	0.82	0.6	0.27	
228	275.7235	501.0335	0.71	0.67	0.06	
230	315.1154	482.4113	0.49	0.52	0.06	
231	335.595	467.3587	0.64	0.59	0.08	
235	354.1511	387.2263	0.25	0.35	<b>0.82</b>	X
236	355.7267	392.5202	0.27	0.2	0.48	
237	374.9701	395.3987	0.38	0.37	0.03	
238	376.8167	396.2541	0.68	0.27	0.60	
239	364.3019	381.377	0.2	0.41	<b>1.04</b>	X
240	344.323	367.4074	0.17	0.16	0.07	
242	318.3471	359.5043	0.15	0.37	<b>1.50</b>	X
244	310.2536	369.8914	0.38	0.07	<b>0.81</b>	X
245	296.7586	342.7464	0.24	0.23	0.04	
246	290.4776	344.2807	0.4	0.36	0.10	
247	279.5227	332.9577	0.35	0.26	0.26	
248	257.531	319.6925	0.48	0.25	0.48	
254	194.1909	243.0892	0.85	0.90	0.05	
264	218.4984	181.2647	0.6	0.23	0.62	
265	233.6896	169.1458	0.27	0.26	0.05	
266	229.9604	165.8746	0.26	0.26	0.01	
267	213.5906	186.8028	0.28	0.26	0.07	
269	261.5918	142.6247	0.31	0.40	0.30	
270	277.509	113.8303	0.44	0.48	0.08	
271	320.6621	72.2791	0.37	0.54	0.47	
Erreur relative moyenne (%)					22.2 %	

(\*) Les données aberrantes ont été déterminées à partir d'un t-test de Barnet et Lewis à  $\alpha = 0.05$

Point	Coordonnée X	Coordonnée Y	Vitesse observée	Vitesse modélisée	Erreur relative par point	Données aberrantes*
223	247.0111	512.3935	0.43	0.44	0.02	
224	249.922	509.8376	0.53	0.56	0.06	
225	279.4214	505.3788	0.09	0.54	<b>5.05</b>	X
228	275.7235	501.0335	0.44	0.65	0.47	
230	315.1154	482.4113	1.16	0.64	0.45	
231	335.595	467.3587	0.58	0.55	0.06	
235	354.1511	387.2263	0.48	0.51	0.06	
236	355.7267	392.5202	1.39	0.43	0.69	
237	374.9701	395.3987	1.42	0.37	0.74	
238	376.8167	396.2541	0.06	0.34	<b>4.72</b>	X
239	364.3019	381.377	0.59	0.36	0.38	
240	344.323	367.4074	0.41	0.53	0.28	
242	318.3471	359.5043	0.43	0.69	0.61	
244	310.2536	369.8914	0.45	0.39	0.13	
245	296.7586	342.7464	0.65	0.63	0.03	
246	290.4776	344.2807	0.68	0.78	0.14	
247	279.5227	332.9577	1.07	0.98	0.08	
248	257.531	319.6925	0.81	0.97	0.20	
254	194.1909	243.0892	0.02	0.13	<b>5.50</b>	X
264	218.4984	181.2647	0.8	0.79	0.02	
265	233.6896	169.1458	0.69	0.57	0.17	
266	229.9604	165.8746	0.84	0.54	0.36	
267	213.5906	186.8028	0.01	0.76	<b>74.68</b>	X
269	261.5918	142.6247	0.61	0.63	0.04	
270	277.509	113.8303	0.43	0.55	0.29	
271	320.6621	72.2791	0.65	0.44	0.32	
Erreur relative moyenne (%)					25.5 %	

(\*) Les données aberrantes ont été déterminées à partir d'un t-test de Barnet et Lewis à  $\alpha = 0.05$

## Annexe H- Résultats de la validation du modèle hydrodynamique

Point	Coordonnée X	Coordonnée Y	Hauteur d'eau observée	Hauteur d'eau modélisée	Erreur relative par point	Données aberrantes*
386	297.0382	101.8134	0.37	0.46	0.26	
387	292.539	114.2383	0.80	0.55	0.32	
388	283.2258	117.6301	0.71	0.68	0.05	
389	270.8452	124.5258	0.28	0.43	0.53	
390	269.6645	136.3045	0.42	0.46	0.09	
391	271.4818	146.797	0.62	0.29	0.53	
392	263.7341	156.5388	0.56	0.25	0.55	
393	254.3839	155.5614	0.41	0.42	0.03	
394	261.064	166.2297	0.15	0.05	0.68	X
396	233.3337	180.81	0.25	0.27	0.09	
397	226.079	181.8223	0.21	0.24	0.15	
398	227.3273	191.8889	0.76	0.40	0.47	
401	221.1833	211.451	0.74	0.28	0.63	
402	222.3335	206.7817	0.54	0.30	0.45	
403	210.6114	208.1407	0.57	0.80	0.41	
404	215.3893	215.1177	0.40	0.88	1.21	X
405	200.1427	228.364	0.98	1.10	0.13	
407	241.602	320.2199	0.27	0.36	0.32	
408	264.9248	344.2033	0.50	0.30	0.39	
409	279.7118	328.7762	0.49	0.21	0.57	
410	287.4964	356.1881	0.52	0.46	0.39	
411	293.8311	341.3402	0.47	0.29	0.11	
412	306.5239	357.5282	0.57	0.49	0.14	
413	336.171	362.915	0.24	0.13	0.44	
414	344.8081	376.881	0.42	0.52	0.24	
416	363.0561	367.0192	0.60	0.21	0.65	X
417	362.3339	363.6057	0.23	0.10	0.56	
418	332.5617	380.6018	0.28	0.22	0.20	
Erreur relative moyenne (%)					32 %	

(\*) Les données aberrantes ont été déterminées à partir d'un t-test de Barnet et Lewis à  $\alpha = 0.05$

Point	Coordonnée X	Coordonnée Y	Vitesse observée	Vitesse modélisée	Erreur relative par point	Données aberrantes*
386	297.0382	101.8134	0.62	0.73	0.15	
387	292.539	114.2383	0.46	0.41	0.11	
388	283.2258	117.6301	0.52	0.45	0.14	
389	270.8452	124.5258	0.53	0.50	0.05	
390	269.6645	136.3045	0.87	0.66	0.25	
391	271.4818	146.797	0.6	0.00	1.00	X
392	263.7341	156.5388	0.54	0.48	0.19	
393	254.3839	155.5614	0.59	0.68	0.48	
394	261.064	166.2297	0.39	0.80	0.15	
396	233.3337	180.81	1.31	0.64	0.07	
397	226.079	181.8223	0.69	0.05	0.00	
398	227.3273	191.8889	0.69	0.12	0.23	
401	221.1833	211.451	0	0.43	0.37	
402	222.3335	206.7817	0.15	0.23	0.59	
403	210.6114	208.1407	0.68	0.15	0.69	X
404	215.3893	215.1177	0.56	0.57	0.07	
405	200.1427	228.364	0.48	0.75	0.53	
407	241.602	320.2199	0.61	1.00	0.01	
408	264.9248	344.2033	1.58	0.48	0.42	
409	279.7118	328.7762	1.01	0.28	0.69	X
410	293.8311	341.3402	0.83	0.82	0.65	
411	287.4964	356.1881	0.91	0.21	0.56	
412	306.5239	357.5282	0.5	0.81	0.17	
413	336.171	362.915	0.48	0.34	0.57	
414	344.8081	376.881	0.98	0.73	0.15	
416	363.0561	367.0192	1.49	0.41	0.11	
417	362.3339	363.6057	0.11	0.45	0.14	
418	332.5617	380.6018	0.78	0.50	0.05	
Erreur relative moyenne (%)					27.3%	

(\*) Les données aberrantes ont été déterminées à partir d'un t-test de Barnet et Lewis à  $\alpha = 0.05$

## Annexe I- Résultats de la modélisation du transport du Mn dans l'eau de surface

ID points d'échantillonnage	Coordonnée X	Coordonnée Y	Mn mesurée <i>in situ</i> (ppb)	Mn obtenu avec Delft3D-WAQ (ppb)	Erreur relative (%)
33	277.85	505.787	2.86	3.1609	10.5
35	297.24	498.137	3.233	3.1615	2.2
36	303.793	501.102	2.92	3.1616	8.3
37	332.238	472.129	2.993	3.1628	5.7
38	335.36	464.887	3.14	3.1631	0.7
43	358.244	427.467	2.99	3.1645	5.8
44	364.729	420.744	3.267	3.1647	3.1
45	313.988	370.247	2.893	3.1666	9.5
46	299.019	365.04	2.997	3.1673	5.7
47	308.688	342.594	2.853	2.9541	3.5
48	248.997	303.611	4.837	4.1689	13.8
49	229.695	302.498	3.767	3.3684	10.6
50	225.134	267.455	3.22	3.1717	1.5
51	194.377	237.03	3.694	3.1481	14.8
52	218.513	247.326	4.563	3.679	19.4
53	211.192	229.784	3.02	3.1634	4.7
56	253.367	169.453	2.953	2.7692	6.2
Erreur relative moyenne (%)					7.40%



## Annexe J- Résultats de la modélisation du transport du Mn dans les sédiments

ID point d'échantillonnage	Coordonnée X	Coordonnée Y	Mn mesurée <i>in situ</i> (g/m <sup>3</sup> )	Mn obtenu avec Delft3D-WAQ (g/m <sup>3</sup> )	Erreur relative par point	Données abberantes*
40	348.7755	451.0354	16.1580	18.8697	16.8	
41	349.12	439.6514	20.5933	18.8740	8.3	
42	354.9189	430.3944	5.7740	8.8762	53.7	X
46-1	299.0192	365.0397	15.0167	18.8537	25.6	
47	308.6877	342.5935	11.6900	12.9674	10.9	
48	248.9967	303.6113	16.5750	19.3045	16.5	
49	229.6945	302.4975	15.1100	18.5938	23.1	
50	225.1338	267.4548	14.8100	17.3157	16.9	
51	194.3771	237.0298	16.0950	15.1540	5.8	
52	218.5125	247.326	17.2933	20.8748	20.7	
53	211.1919	229.7844	11.9800	13.9625	16.5	
Erreur relative moyenne (%)					16.10%	

(\*) Les données aberrantes ont été déterminées à partir d'un t-test de Barnet et Lewis à  $\alpha = 0.05$